Analytische Bestimmungen in Gasströmen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Willibald Hetzel

aus Essen a. d. Ruhr

Marburg 1925

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg als Dissertation angenommen am 16. Juni 1925.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Berichterstatter: Prof. Dr. Strecker.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck der Spezialdruckerei für Dissertationen
Zahn & Baendel, Buchdruckerei für alle Sprachen,
Kirchhain N.-L.

Meinem lieben Vater
und dem Andenken meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556025_0093

Allgemeiner Teil.

Für die Bestimmung des Schwefels in unlöslichen anorganischen Sulfiden kamen bisher für wissenschaftliche und technische Untersuchungen zwei Verfahren in Betracht, die auf einer Oxydation des Sulfids entweder auf trockenem Wege oder einer solchen auf nassem Wege beruhten. Im ersten Falle erfolgte die Analyse der Schwefelverbindungen nach der von Fresenius[1]) bearbeiteten Methode durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, wobei der Sulfidschwefel zu Sulfat oxydiert wurde und sich als Natrium- oder Kaliumsalz durch Auslaugen mit Wasser von den nicht löslichen Bestandteilen wie Eisenoxyd und anderen trennen liess. Böckmann[2]) ging bei seiner Methode von dem gleichen Prinzip aus, jedoch verwandte er an Stelle von Salpeter das Kaliumchlorat, wodurch die zeitraubende Zerstörung der nach Fresenius erhaltenen Nitrate vermieden wurde.

Beide Verfahren sind seitdem zur Bestimmung des Gesamtschwefels in anorganischen Sulfiden von allen Methoden als die zuverlässigsten angesehen worden und dienten zur Kontrolle von Schwefelbestimmungen nach anderen Verfahren. Voraussetzung für eine exakte und einwandfreie Analyse war die Verwendung eines von Sulfaten völlig freien Kalium- oder Natriumcarbonats und Salpeters. In sehr vielen Fällen wurden jedoch trotz völliger Reinheit der angewandten Reagentien zu hohe Schwefelwerte erhalten. Dies hatte seinen Grund darin, dass die Verbrennungsprodukte der Leuchtgasflamme wie Merkaptane, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff u. a. selbst bei genügender Vorsicht und entsprechender Re-

[1]) Treadwell, Lehrb. d. analyt. Ch. 9. Aufl. Bd. 2, S. 307.
[2]) Treadwell, Lehrb. d. analyt. Ch. 9. Aufl. Bd. 2, S. 307.

gulierung der Heizflamme in den Innenraum des Tiegels gelangten und hier von der oxydierend wirkenden Schmelze in Schwefelsäure übergeführt wurden, wodurch erklärlicherweise zu hohe Schwefelwerte resultierten. Ausserdem kam noch hinzu, dass das durch Nitratschmelzen isolierte Eisenoxyd sich stets mehr oder weniger als platinoxydhaltig (bis zu 0,75%) erwies.

Wollte man diese Fehlerquellen vermeiden, so war man darauf angewiesen, die Oxydation und Auflösung des Sulfids auf nassem Wege vorzunehmen. Die hier als Lösungs- und Oxydationsmittel gebräuchlichen Agenzien wie Königswasser, rauchende Salpetersäure oder Salzsäure und Kaliumchlorat verwandelten den Sulfidschwefel in Schwefelsäure, das Metall in Chlorid oder Nitrat. Die auf diesem Wege erhaltenen Schwefelwerte fielen gleichfalls meist zu hoch aus, da das gefällte Bariumsulfat stets fremde besonders dreiwertige Metalle wie Eisen, Aluminium oder Chrom in Form ihrer Salze mit einschloss. Weiterhin konnten unter besonderen Bedingungen die Halogenverbindungen des Eisens, Kupfers und Zinks auf den Niederschlag lösend einwirken. Wollte man die zwischen den genannten Metallsalzen und dem schwefelsauren Barium leicht eintretende Komplexsalzbildung verhüten, so musste man erstere vor der Fällung der Schwefelsäure mit Ammoniak oder anderen Fällungsmitteln entfernen, was beispielsweise bei Pyritanalysen unumgänglich war. Eine sofortige Bestimmung des Schwefels unter Anwendung des Verfahrens auf nassem Wege war daher in der Mehrzahl der Fälle nicht möglich, zumal die meisten in der Natur vorkommenden Sulfide, Kiese und Blenden kleinere oder grössere Mengen von Eisen und anderen dreiwertigen Metallen als ständige Begleiter enthalten. Die der eigentlichen Schwefelbestimmung vorausgehende Entfernung der meisten Metallsalze bedeutete aber einen beträchtlichen Zeitverlust, und man suchte aus diesem Grunde nach einer leicht und schnell ausführbaren und dabei genauen Methode zum Aufschluss von Sulfiden und zur alleinigen Bestimmung des Schwefels in Mineralien wie Pyrit, Zinkblende u. a., bei denen es für die Praxis meist nur auf die Bestimmung des Schwefelgehaltes ankommt.

Deshalb hatte A. Sauer[1]) schon versucht, Schwefelverbindungen nach den Grundlagen der Elementaranalyse in einem trockenen Sauerstoffstrom zu erhitzen und die erhaltenen Verbrennungsprodukte in bromhaltiger Salzsäure aufzufangen. Die von ihm benutzte Apparatur bestand in der Hauptsache aus einem etwa 60 bis 80 cm langen und genügend weiten Verbrennungsrohr, das ein Porzellanschiffchen mit der zu analysierenden Substanz enthielt, sowie aus einer recht komplizierten Absorptionsvorrichtung. Vor ihm hatte Mixter[2]) bereits von denselben Erwägungen ausgehend den Schwefel in Sulfiden auf gleiche Weise bestimmt, jedoch war die von ihm vorgeschlagene Apparatur viel zu umständlich. Aus den von Sauer angegebenen Beleganalysen geht nicht hervor, wie gross die Genauigkeit und Sicherheit seiner Methode war, da keine Substanzen mit genau bekanntem Schwefelgehalt, sondern nur organische schwefelhaltige Gemische und Verbindungen, sowie verschiedene Kohlensorten und Mineralien analysiert wurden. Daher nahm Jannasch[3]) die Sauerstoffverbrennungsmethode wieder auf und suchte ihr durch eine Vereinfachung der Apparatur eine allgemeine analytische Anwendbarkeit zu verleihen. Seine Arbeitsweise unterschied sich von der von Sauer und Mixter gewählten durch die Benutzung eines abgeänderten Absorptionsapparates sowie durch die Verwendung von Bromwasser an Stelle der von Sauer benutzten Brom-Salzsäure zum Auffangen der Verbrennungsprodukte. Die allen Methoden gemeinsame Grundlage, nämlich die der Verbrennung des Sulfids auf trockenem Wege im Sauerstoffstrom, behielt er bei. Eine weitere Verbesserung des Verfahrens erreichte er dadurch, dass er an Stelle von Bromwasser als Vorlageflüssigkeit später 3% iges Wasserstoffsuperoxyd verwandte. Hierdurch wurde das beim Gebrauch des ursprünglichen Absorptionsmittels notwendige Verdampfen des Broms und der bei der Reaktion gebildeten Bromwasserstoffsäure vor der Schwefelsäurefällung vermieden.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Ch. XII, S. 32.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Ch. XII, S. 212.
[3]) Journ. f. prakt. Ch. 40, S. 237; 41, S. 566; 45, S. 94 und 103.

Die bei dem Aufschluss der Sulfide im Sauerstoffstrom gemachten Erfahrungen, dass gewisse Schwefelverbindungen wie Zinkblende und Arsenkies nur sehr schwierig oder unvollkommen zersetzt wurden, gaben Jannasch[1]) Veranlassung, in diesen Fällen einen Aufschluss in geeigneteren Gasströmen zu versuchen. Hierbei stellte sich heraus, dass verdünnter Bromdampf eine äusserst leichte und vollkommene Zersetzung bewirkte, wobei die Menge des zur Verwendung kommenden Broms eine relativ geringe war. In ähnlicher Weise hatte schon vor ihm Rose[2]) Sulfide im Chlorstrom aufgeschlossen: dieses Verfahren hatte jedoch den Nachteil, dass die Chloride des Bleis, Kupfers, Cadmiums, Zinks und besonders des Eisens so flüchtig waren, dass sie in die Vorlage übergingen. Hierdurch war eine Bestimmung der Schwefelsäure in der Vorlageflüssigkeit in sehr vielen Fällen erst nach Entfernung sämtlicher mit dem schwefelsauren Barium ausfallenden Metallsalze möglich. Weiterhin brachte die Verwendung eines Chlorentwicklers durch alle die ihm anhaftenden Mängel Schwierigkeiten mit sich, die diese Analysenmethode unbequem erscheinen liessen und ihrer allgemeinen Anwendung hindernd im Wege standen. Der Bromdampf konnte dagegen durch einen Kohlendioxydstrom, den man aus einem bequem zu handhabenden Kippschen Apparat entnahm, leicht über die Substanz geführt werden. Für seine ersten Untersuchungen und Trennungen verwandte Jannasch ein etwa 60 bis 80 cm langes Verbrennungsrohr mit Schiffchen, wodurch seine Apparatur sehr viel Ähnlichkeit mit der von Sauer gebrauchten hatte. Später ersetzte er die Zersetzungsröhre durch einen Einschliffapparat, eine sogenannte „Ente"; dadurch war es ihm möglich, nicht nur die zu analysierenden Substanzen der Einwirkung des Sauerstoffs oder Broms bei höheren Temperaturen zu unterwerfen, sondern auch Bestimmungen und Trennungen im Chlorwasserstoff- oder Schwefeldioxydstrom auszuführen, da jetzt die für diese Methode erforderliche Vorbehandlung der Analysensubstanzen mit Säure in dem

[1]) Journ. f. prakt. Ch. 45, S. 103 und 113.

[2]) Treadwell, Lehrb. d. analyt. Ch. 9. Aufl. Bd. 2, S. 308.

Destillationsrohr selbst vorgenommen werden konnte. Diese in Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxydströmen erfolgenden Trennungen gründeten sich einerseits auf die relativ grössere Flüchtigkeit gewisser Metallhalogenverbindungen gegenüber anderen bei den Versuchstemperaturen nicht oder nur sehr schwer flüchtigen Verbindungen, andererseits auf die leichte Sublimationsfähigkeit des elementaren amorphen Selens gegenüber anderen Metallen oder deren Salzen.

Die von Jannasch ausgearbeiteten Verfahren bedeuten gegen die bis dahin üblichen Methoden zweifellos einen grossen Fortschritt, denn seine Methoden ermöglichen nicht nur ein schnell zum Ziele führendes Arbeiten sondern schliessen auch in der Mehrzahl der Fälle die für die Schwefelsäurefällung so nachteilige Gegenwart von Metallsalzen aus. Andererseits bringt aber der von ihm verwandte Einschliffapparat, wenn er auch eine Umwandlung des zu analysierenden Stoffes durch Säuren oder andere chemische Agenzien in die geeignete Form ermöglichte, ohne dass ein Verlust an Substanz zu befürchten war, recht erhebliche Nachteile mit sich. Denn Unhandlichkeit und leichte Zerbrechlichkeit sowie das für analytische Zersetzungsapparate zu erhebliche Gewicht (40—50 g) und Volumen stellen eine nicht zu verkennende Unbequemlichkeit dar. Die völlige Entfernung des in dem sogenannten „Entenhalse“ befindlichen Sublimats bietet beträchtliche Schwierigkeiten, zumal ein Erhitzen der Schliffstelle in sehr vielen Fällen unbedingt notwendig ist, um eine vollständige Überführung der flüchtigen Bestandteile in die Vorlagen zu ermöglichen. Hierbei kam es nicht selten vor, dass der Zersetzungsapparat an der Schliffstelle zersprang und eine Fortsetzung der Analyse verhinderte. Ein weiterer Nachteil der von Jannasch verwandten Apparatur besteht darin, dass drei oder vier Vorlagen zur quantitativen Absorption der flüchtigen Verbindungen verwandt werden, sodass eine erhebliche Flüssigkeitsmenge zu verarbeiten ist, die meist auf ein geringes Volumen eingedampft werden muss, was einen erheblichen Zeitverlust zur Folge hat. Aus all diesen Erwägungen heraus ergaben sich Versuche, die Auf-

schliessungs- und Trennungsverfahren mit einfacheren und billigeren Hilfsmitteln durchzuführen.

Zu diesem Zwecke griff man auf die früher erwähnten Methoden zurück, bei denen die Oxydation der Analysensubstanz, die sich in einem Schiffchen befand, in einem Verbrennungsrohr ausgeführt worden war. Das Schiffchen wurde aber nicht direkt in das Verbrennungsrohr hineingestellt, sondern befand sich, ähnlich wie bei der von Dennstedt angegebenen Modifikation der Elementaranalyse, in einer Einsatzröhre, die mit ihrem stark verengten Ansatzstück, wie aus Fig. 2 am Ende der Arbeit ersichtlich ist, mittels eines gebogenen T-Rohres in das Verbrennungsrohr eingesetzt war. Das Verbrennungsrohr selbst war am anderen Ende rechtwinklig nach unten umgebogen und verjüngt, sodass es mittels eines durchbohrten Gummistopfens direkt in das erste Absorptionsgefäss eingesetzt werden konnte. Der vertikale Schenkel des T-Rohres ist parallel zu dem horizontalen Schenkel umgebogen, sodass ein ⊤ förmig gebogenes Hahnrohr (vgl. Fig. 1 und 3) damit verbunden werden kann. Die Gasströme treten durch die Röhren des Zweiwegehahnrohres in die beiden Verbrennungsrohre ein und können durch die Glashähne h_1 und h_2 beliebig reguliert werden. Als erste Vorlage, in die das gebogene Verbrennungsrohr direkt einmündete, diente ein Rundkölbchen von ungefähr 200 ccm Inhalt. Durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das neben dem Verbrennungsrohr unmittelbar unter dem Gummistopfen endend eingesetzt war, stand es mit einer „Spiralwaschflasche“ in Verbindung. Diese unterscheidet sich von einer gewöhnlichen Gaswaschflasche dadurch, dass das Gaszuleitungsrohr mit einem am unteren und oberen Ende angeschmolzenen ungefähr 0,5 cm breiten spiralförmig gewundenen Glasstreifen versehen und in seiner halben Länge von einem Glasmantel oder Glaszylinder umgeben ist. Die am unteren Ende des Rohres austretenden Gasblasen können durch diese Vorrichtung nur den Weg durch die Flüssigkeit nehmen, den ihnen die Spirale vorschreibt. Während die Hauptmenge der flüchtigen Verbindungen in der ersten Vorlage absorbiert wurde, ermöglichte die mit ihr in Verbin-

dung stehende Spiralwaschflasche eine vollkommene Zurückhaltung der letzten Reste der in der ersten Vorlage nicht absorbierten Stoffe, da sie infolge des langen Weges, den sie durch die Absorptionsflüssigkeit nehmen mussten, in eine sehr innige Berührung mit dem Lösungsmittel kamen. So war für eine quantitative Absorption auch der flüchtigsten Stoffe durch dieses aus nur zwei Gefässen bestehende Vorlagensystem vollkommen ausreichend gesorgt.

Bei den Versuchen ergab sich zunächst, dass der Zersetzungsapparat in dieser Form sowohl bei der Sauerstoff- als auch Bromstrommethode eine ebenso innige Berührung der zu analysierenden Substanz mit den Zersetzungsgasen zuliess, als dies in den früher verwandten Apparaten der Fall war. Ferner wurde ein Überhitzen der Substanz durch Anwendung dieses Zweiröhrensystems nahezu ausgeschlossen, und es wurde dadurch vermieden, dass mässig schwerflüchtige Metallbromide mit den leichter flüchtigen zusammen fortsublimieren und hierdurch die Trennung vereiteln. Ebenso konnte ein Weitertreiben der aus der inneren in die äussere Röhre des Apparates sublimierten und destillierten flüchtigen Verbindungen unterbleiben, denn die im äusseren Rohr befindlichen Umsetzungsprodukte liessen sich nach Beendigung des Versuchs ohne Schwierigkeiten mit den entsprechenden Lösungsmitteln entfernen. Da der Zersetzungsapparat keinen Schliff besass, sondern durch einen Gummistopfen an der Einführungsstelle für die innere Röhre verschlossen war, so war auch die Gefahr des Zerspringens des Apparates beim Erwärmen fast beseitigt. Die Verwendung des Apparates ermöglichte somit eine leichte und vollkommene Zersetzung und Verflüchtigung der Substanz und verhinderte das Überhitzen der im Schiffchen zurückbleibenden Verbindungen; ferner gestattete er in sehr vielen Fällen eine direkte Wägung des im Schiffchen verbliebenen Rückstandes wie Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd oder Gangart. Bei späteren Versuchen stellte sich jedoch heraus, dass ein Vorteil, den die „Ente“ im Gegensatz zu anderen Zersetzungsapparaten bot, bei der Änderung der Apparatur weggefallen war. In den Fällen nämlich, wo der eigentlichen Zersetzung der Analysen-

substanz eine Auflösung in Salpetersäure oder anderen Lösungsmitteln, d. h. also eine Umwandlung in die für die Trennung geeignete Verbindung vorausging, erwies sich das Schiffchen als Substanzbehälter als unzulänglich. Führte man nämlich derartige Umwandlungsoperationen im Schiffchen selbst aus, so waren Verluste durch Verspritzen unvermeidlich; nahm man aber die Umwandlung in anderen Gefässen vor, so war es in der Regel nicht möglich, die Umwandlungsprodukte quantitativ in das Schiffchen überzuführen, ganz abgesehen von den Verlusten, die sich durch Verflüchtigung einzelner Bestandteile bei der Zersetzung ergeben konnten. Diese Schwierigkeiten liessen sich aber durch eine geringe Abänderung in der Apparatur verhältnismässig leicht beseitigen. Das Schiffchen wurde ganz weggelassen, und das innere Rohr, in dem es gestanden hatte, wurde an seinem unteren Ende geschlossen und auf der oberen Seite, wie Fig. 1 zeigt, mit einer Öffnung versehen, aus der die flüchtigen Stoffe entweichen konnten. Ausserdem war fast die ganze Bodenfläche der Röhre an der Stelle, wo sonst das Schiffchen zu stehen pflegte, erweitert, so dass hierdurch die zur Auflösung der Substanz notwendige Flüssigkeitsmenge aufgenommen werden konnte. So war es möglich, die Substanz in diesem Rohre abzuwägen, umzuwandeln und in einem Gasstrom zu erhitzen; ferner konnte gegebenenfalls auch der Rückstand nach der Destillation direkt gewogen werden. Durch diese Abänderung des Apparates wurden die bei der Verwendung der ursprünglichen Zersetzungsröhre angedeuteten Vorteile nicht berührt. Das Einsatzrohr lässt sich ebenso gut wägen wie das Schiffchen, es besitzt dieselben Annehmlichkeiten wie die „Ente“ und ist wesentlich billiger und weniger zerbrechlich. Es können mit dieser Versuchsanordnung nicht nur alle von Jannasch angegebenen Bestimmungen in den verschiedenen Gasströmen mit gleicher Sicherheit ausgeführt werden, wie in dem von ihm selbst angegebenen Apparat, sondern sie hat auch bei verschiedenen anderen neu ausgearbeiteten Trennungsmethoden gute Dienste geleistet und sich in jeder Beziehung bewährt. Vermieden wird dabei auch der mit der Ver-

wendung von Porzellanschiffchen verbundene Nachteil, dass diese bei den Bestimmungen im Chlorwasserstoffstrom ständig ihr Gewicht verändern, worauf Borck[1]) ausführlich hingewiesen hat. Selbst durch Erkaltenlassen in indifferenten Gasströmen war es nicht möglich, eine Gewichtskonstanz der Porzellanschiffchen zu erreichen, während bei Anwendung von Schiffchen aus Jenaer Glas diese Schwierigkeiten nicht auftraten. Denselben Vorteil bot die hier verwendete „Schiffchenröhre", die, da sie aus Glas bestand, ebenfalls im Chlorwasserstoffstrom konstantes Gewicht behielt, wodurch eine Wägung des in ihr befindlichen Destillationsrückstandes möglich war.

Zur Prüfung der Brauchbarkeit der neuen Versuchsanordnung wurde zunächst eine Reihe von Analysen durchgeführt, bei denen je nach der Natur der Substanzen im Schiffchen oder mit dem neuen Einsatzrohr gearbeitet wurde.

So verbrannte man hierzu reinen aus Schwefelkohlenstoff umkristallisierten Schwefel sowie künstliche und natürliche Sulfide im Sauerstoffstrom, oder man zersetzte derartige Produkte in Brom- oder Salzsäureströmen.

Für die Sauerstoffmethode wurden Pyrit, Auripigment und Cadmiumsulfid verwandt. Entsprechend der leichteren oder schwereren Oxydierbarkeit des vorliegenden Sulfids wurde zuerst nur ganz schwach, später stärker erhitzt, um auch alles entstandene Sulfat sicher und vollkommen zu zersetzen. Pyrit zersetzte sich sehr leicht und hinterliess einen aus Gangart und rotbraunem Eisenoxyd bestehenden Rückstand, während Schwefeldioxyd und auch kleine Mengen Schwefelsäure in die Vorlage übergingen. Eine ebenso vollkommene wie leichte Zersetzung zeigte Auripigment bei bereits relativ niedrigen Temperaturen. Sobald die Sublimation der bei der Reaktion entstehenden arsenigen Säure vollendet war, konnte die Zersetzung als beendet angesehen und der nur aus Gangart bestehende Rückstand im Schiffchenrohr selbst gewogen werden. Ganz im Gegensatz hierzu war beim Cadmiumsulfid weder im Schiffchen noch in der Zer-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Ch. 51, S. 673.

setzungsröhre eine vollständige Oxydation zu erreichen. Temperatursteigerung bis zum Rotglühen des Glases bewirkte kaum eine Veränderung des Sulfids. Der im Schiffchen oder in der Röhre verbliebene Rückstand zeigte in der Hauptsache die Reaktion unveränderten Schwefelcadmiums; nebenher waren in kleiner Menge Cadmiumsulfat und Cadmiumoxyd entstanden, von denen sich das Sulfat durch Wasser auslaugen und mit Bariumchlorid identifizieren liess. In einem einzelnen Falle wurden von 22,19% Schwefel nur 3,32% in den Vorlagen gefunden, sodass von weiteren Versuchen zur Oxydation und Zersetzung des Cadmiumsulfids im Sauerstoffstrom Abstand genommen wurde.

Anschliessend hieran wurde das Verhalten des Arsenkieses in Sauerstoff- und Salzsäureströmen untersucht. Versuche von Jannasch[1]) hatten ergeben, dass sich dieses Sulfid ähnlich wie der Kobaltglanz durch anfängliches Glühen im Sauerstoff- und darauf folgendes Erhitzen in einem Salzsäurestrom quantitativ zersetzen liess. Die bei der Reaktion entstehenden Oxydationsprodukte wie Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd und die Hauptmenge des Arsentrioxyds wurden zunächst im Sauerstoffstrom in die Vorlagen übergetrieben, während die in der „Ente" befindlichen Reste des Arsentrioxyds durch einen Chlorwasserstoffstrom in leicht destillierendes Arsentrichlorid verwandelt und ebenfalls verflüchtigt wurden.

Da für die Umwandlung der letzten Reste von Arsentrioxyd in Arsentrichlorid nur verhältnismässig kleine Mengen Salzsäure erforderlich sind, so lag der Gedanke nahe, in der von Jannasch benutzten Versuchsanordnung eine Vereinfachung eintreten zu lassen. Auf den Kippschen Apparat zur Entwicklung der Salzsäure wurde verzichtet und statt dessen eine mit rauchender Salzsäure beschickte Gaswaschflasche zwischen Gasometer und Zersetzungsapparat eingeschaltet. Es war zu erwarten, dass die von dem Sauerstoffstrom mitgerissenen Salzsäuredämpfe für die Umwandlung und Verflüchtigung des Arsentrioxyds ausreichen würden. Die Versuche

[1]) Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse. 2. Aufl. S. 202.

zeigten jedoch, dass bei der zur Oxydation des Arsenkieses notwendigen Temperatur das neben dem gebildeten Arsentrichlorid entstandene Ferrichlorid mit übergeht, und die Bestimmung der gleichfalls in der Vorlage befindlichen Schwefelsäure stört. Dagegen liess sich die Bestimmung ohne Schwierigkeiten durchführen, wenn man erst nach vollendeter Oxydation im Sauerstoffstrom die Salzsäure-Waschflasche einschaltete.

Für die Bestimmungen im Bromstrom kamen an Sulfiden Bleiglanz, Antimonglanz, Auripigment und das nach dem Sauerstoffverfahren nicht zu analysierende Cadmiumsulfid zur Verwendung. Den Bromdampf trieb man mit einem trockenen Kohlendioxydstrom, sowie es Jannasch angegeben hat, über die Substanz. Jedoch konnte an Stelle der mit Brom gefüllten Waschflasche, die er verwendet, ein Waschfläschchen von etwa 25 ccm Inhalt treten, das mit der zum Versuch ausreichenden Menge Bromflüssigkeit beschickt zwischen die Einsatzröhre und den einen Schenkel des Zweiwegehahnrohres eingesetzt wurde. Das äussere Sublimationsrohr passierte ein reiner Kohlendioxydgasstrom, der die Aufgabe hatte, ein Rückwärtssublimieren oder -destillieren der flüchtigen Verbindungen sowie eine Berührung des die Röhre verschliessenden Gummistopfens mit Bromdampf zu verhindern. Die Zersetzung des Bleiglanzes, Antimonglanzes und Auripigments verlief, wie vorauszusehen war, leicht und vollständig. Im ersten Falle konnte das im Schiffchen verbliebene nicht flüchtige Bleibromid zur Kontrolle gewogen werden. Als besonders vorteilhaft erwies sich hierbei das Zweiverbrennungsröhren-System, das ein Überhitzen und eine Verflüchtigung des gebildeten Bleibromids nahezu ausschloss. Für die Analyse des Antimonglanzes wurde als Vorlageflüssigkeit weinsäurehaltige verdünnte Salzsäure verwandt, um das durch Hydrolyse des Bromids entstehende Antimonoxybromid in Lösung zu halten. Der Aufschluss des Cadmiumssulfids verlief im Gegensatz zu den im Sauerstoffstrom gemachten Erfahrungen äusserst leicht; schon beim Erhitzen auf 200°—250° C begann die Einwirkung des Broms unter Bildung der Bromide des Schwefels, während Cadmium als in Wasser vollkommen lösliches Cadmiumbromid zurückblieb.

Im Anschluss an diese Analysen wurde eine Trennung des Selens vom Kupfer im Schwefeldioxyd-Kohlendioxydstrom nach der von Jannasch angegebenen Vorschrift in der abgeänderten Apparatur ausgeführt. Sie verfolgte analog den Pyrit-, Auripigment- oder Arsenkiesanalysen lediglich den Zweck, die Apparatur auf Zweckmässigkeit und Brauchbarkeit zu prüfen. Zu beachten war bei diesen Trennungen, dass der Gasstrom besonders sorgfältig reguliert werden musste, da kleine Anteile des flüchtigen Selens unter Umständen von den Vorlagen nicht zurückgehalten wurden. Selen besitzt namentlich in der roten Modifikation grosse Neigung, sich zu verflüchtigen. Diese Tatsache ist schon von Jannasch berücksichtigt worden, indem er ein Vorlagensystem aus vier Absorptionsgefässen, die mit heisser verdünnter Salpetersäure gefüllt waren, zum Auffangen des flüchtigen Selens verwandte.

Es erschien daher wünschenswert, zu untersuchen, wie sich Selen und seine Verbindungen in anderen Gasströmen verhielten und zu prüfen, ob es möglich sei, nicht nur das elementare Selen sondern auch andere flüchtige Derivate desselben für Trennungszwecke nutzbar zu machen.

Bereits Rose[1]) und Fresenius[2]) hatten bei der weitgehenden Ähnlichkeit der Selenverbindungen wie auch gewisser Tellurverbindungen mit den analogen Schwefelderivaten Veranlassung gefunden, selen- und tellurhaltige Substanzen und Mineralien im Chlorstrom zu analysieren. Ihr Verfahren wurde durch die von Jannasch[3]) auf Metallselenide und -telluride übertragene Bromstrommethode wesentlich vereinfacht, jedoch musste nach der Zersetzung im Bromstrom die Selen und Tellur enthaltende salzsaure Vorlageflüssigkeit wegen des erheblich störend wirkenden Bromgehaltes zur Trockene verdampft werden, eine nicht nur zeitraubende und unbequeme sondern auch in vielen Fällen mit Verlusten verknüpfte Operation, da sich beim Eindampfen salzsaurer selenhaltiger Lösungen

[1]) Zeitschr. f. analyt. Ch. 1, S. 73, J. B. 1861, S. 827.
[2]) Fresenius, Quantitative Analyse 6. Aufl. S. 535.
[3]) Lehrb. d. Gewichtsanalyse 2. Aufl. S. 240.

immer wägbare Mengen von Selen, wahrscheinlich als Tetrachlorid, verflüchtigen. Jannasch hat nach diesem Verfahren Tellur von Palladium getrennt und darauf hingewiesen, dass diese Arbeitsweise auch zu Trennungen des Selens von Metallen brauchbar ist.

In der Praxis bestimmt man meist Selen oder Tellur auf trockenem Wege nach der Schmelzmethode mit Soda und Salpeter oder mit Cyankalium im Wasserstoffstrom nach der Methode von Oppenheim.[1]) Bei dem ersten Verfahren ist zu berücksichtigen, dass bei zu starkem Erhitzen der Schmelze nahmhafte Verluste an Selen entstehen können, während die Cyankaliummethode sehr viel Zeit beansprucht und das Selen sich aus den verdünnten Lösungen der Schmelze nur sehr langsam abscheidet.

Späterhin gelang es Jannasch[2]) im Anschluss an die Trennungen des Selens und Tellurs von den Metallen im Bromstrom Selen in einem Strom von Schwefeldioxyd von vielen Elementen der Salzsäure- und Schwefelwasserstoffgruppe zu trennen. Seine Methode gründete sich hauptsächlich auf die leichte Reduzierbarkeit des Selendioxyds und auf die Flüchtigkeit des elementaren Selens bei relativ niedrigen Temperaturen. Zwei weitere speziell für die Bestimmung des Selens im Meteoreisen ausgearbeitete Verfahren werden ebenfalls auf trockenem Wege durchgeführt. Warren[3]) mischt das in grobe Späne zerfeilte Analysenmaterial mit Schwefel und erhitzt im Sauerstoffstrom. Das sich verflüchtigende Selen fängt er in wassergefüllten Kugelröhren auf, kocht den Vorlageninhalt bis zur völligen Ausscheidung des Selens und wägt dieses. In analoger Weise verfahren Klason und Melquist.[4]) um elementares Selen im Schwefel zu bestimmen. Sie erhitzen die Substanz im Luft- oder Sauerstoffstrom, wobei das Selen von einem Asbestfilter in der Röhre selbst zurückgehalten wird.

In der Mehrzahl der Fälle liegt also das Selen im unreinen Zustand oder als Selenid vor. Selen wie auch Selenide lassen sich durch Behandlung mit konzentrierter

[1]) Oppenheim. ebend. 71, S. 280.
[2]) Leitf. d. Gewichtsanalyse. 2. Aufl. S. 273—278.
[3]) Zentralbl. 1888. S. 300; Zentralbl. 1895. II. S. 61.
[4]) C. B. 1912 I, S. 1499.

oder mässig verdünnter Salpetersäure leicht in die Sauerstoffverbindung des vierwertigen Selens umwandeln. Diese Oxydation durch Salpetersäure geht zu einem geringen Teil weiter bis zur Bildung von Selensäure. Über das Verhalten beim Erhitzen liegen bei der Selensäure nur einige, sich teilweise widersprechende Angaben vor. Sicher ist jedenfalls, dass die Selensäure beim Erhitzen zerfällt, entsprechend der Gleichung

$$H_2SeO_4 = SeO_2 + H_2O + O.$$

Das bei der Behandlung mit Salpetersäure entstehende Selendioxyd wurde zunächst auf sein Verhalten in einem trockenen Chlorwasserstoffstrom untersucht.

Das Verhalten des Selendioxyds beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom.

Von Ditte[1]) war beobachtet worden, dass Selendioxyd mit gasförmiger Salzsäure Additionsverbindungen zu bilden vermag, über deren Verhalten bis heute jedoch nur sehr wenig bekannt geworden ist. Je nach den Versuchsbedingungen erhielt Ditte Produkte mit zwei oder vier Molekülen Chlorwasserstoff, die im grossen und ganzen geringe Beständigkeit zeigten. Temperaturerhöhungen auf 26° C hatten eine Abspaltung von Salzsäure zur Folge, die bei weiterem Temperaturanstieg vollkommen wurde, sodass Selendioxyd aus der Additionsverbindung unverändert zurückgewonnen werden konnte. Die Addition von Chlorwasserstoff verlief unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Die zunächst resultierende Verbindung SeO_2, 2 HCl stellte eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die sich bei fortgesetzter Einwirkung von Salzsäuregas in eine aus kleinen hellgelben Flitterchen bestehende Masse verwandelte, deren Zusammensetzung der Formel: SeO_2, 4 HCl entsprach. Sowohl SeO_2, 2 HCl wie auch SeO_2, 4 HCl waren in Wasser leicht löslich, konnten aber aus der Lösung nicht unverändert wiedergewonnen werden. Um festzustellen, ob das flüssige Addi-

[1]) Berichte 9, (1876) S. 1130 u. 1432; Ann. Chim. phys. (5) 10, (1877) 82.

tionsprodukt SeO_2, 2 HCl unzersetzt im Salzsäurestrom flüchtig sei, wurde das aus reinem Selen und Salpetersäure dargestellte in einem Schiffchen befindliche Selendioxyd mit sorgfältig getrocknetem Salzsäuregas in Reaktion gebracht, wobei Schiffchen mit Substanz von Luft- und Feuchtigkeit abgeschlossen waren. Die Absorption verlief unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Sobald die weissen Kristallnadeln des Selendioxyds in eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit verwandelt waren, wurde die Temperatur allmählich gesteigert. Bei 100—200° C erfolgte die Destillation ohne die geringsten Anzeichen einer Veränderung oder Zersetzung: die flüchtige Verbindung wurde hierbei in der ersten Vorlage von verdünnter heisser Salpetersäure quantitativ absorbiert, während der Inhalt der zweiten Vorlage nur selten selenhaltig war. Als zweites Absorptionsgefäss wurde hier, wie auch bei allen weiteren Bestimmungen und Trennungen im Salzsäurestrom ein Volhardkölbchen verwandt, um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit in die erste Vorlage zu verhüten. Das rechtwinklig nach unten gebogene Ende der äusseren Röhre des Zersetzungsapparates tauchte nicht in die Vorlageflüssigkeit ein, sodass auch hier ein Zurücksteigen der Flüssigkeit in den Apparat unmöglich war. Die zur restlosen Verflüchtigung notwendige Maximaltemperatur betrug 150° C. Selensäure, die evtl. bei der Behandlung des Selens mit Salpetersäure als Nebenprodukt in geringer Menge entstanden sein konnte, musste bei diesen Temperaturen eine Zersetzung erleiden, sodass das aus der Selensäure hervorgehende Selendioxyd gleichfalls mit dem Chlorwasserstoff reagieren konnte. Im übrigen war auch mit einer Reduktion durch die Salzsäure zu rechnen, die die Selensäure in flüchtiges Selentetrachlorid verwandelt. Eine quantitative Verfolgung des Verlaufs der Bestimmung zeigte, dass man auf diese Weise Selen nach voraufgehender Umwandlung in Selendioxyd bereits bei relativ niedrigen Temperaturen restlos verflüchtigen konnte, wobei zur Absorption in der Mehrzahl der Fälle eine Vorlage völlig ausreichend war. In der salpeter- und salzsauren Selenlösung konnte eine Reduktion mit Hydrazinsulfat nach vorhergehender Neutralisation

mit Ammoniak und folgendem schwachen Ansäuern mit Salzsäure sofort ausgeführt werden.

Destillierte man unter Ausschluss des Salzsäuregases, so erfolgte in gleicher Weise wie bei den Versuchen von Ditte ein allmählicher Zerfall in Selendioxyd und Salzsäure. Um einen genaueren Aufschluss über die Zusammensetzung der übergehenden Flüssigkeit zu erhalten, isolierte man sie in reinem Zustande. Die quantitative Analyse ergab zwar keine vollkommene aber immerhin annähernde Übereinstimmung mit den für die Additionverbindung: SeO_2, 4 HCl berechneten Werten.

Das Verhalten des Tellurdioxyds beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom.

Beim Erhitzen von Tellurdioxyd im Chlorwasserstoffstrom war von vornherein mit einem anderen Reaktionsverlauf zu rechnen, jedoch lag die Vermutung nahe, dass Tellur unter ähnlichen Bedingungen quantitativ zu verflüchtigen sei. Nach den Feststellungen von Ditte[1]) vermag Tellurdioxyd mit Halogenwasserstoffsäuren Additionsprodukte zu bilden, die jedoch zum Teil eine von denen des Selendioxyds verschiedene Zusammensetzung besassen.

So entstand zunächst aus Tellurdioxyd und Chlorwasserstoffgas unter starker Wärmeentwicklung die Verbindung TeO_2, 3 HCl als hellbraune Substanz. Diese entsprach bei 10° C der Zusammensetzung: TeO_2, 3 HCl. Eine geringe Erhöhung der Temperatur zerstörte diese Verbindung unter Entwicklung von Salzsäure; es resultierte eine neue Verbindung von der Zusammensetzung: TeO_2, 2 HCl. Erhitzte man diese, so trat bis gegen 90° C keine Veränderung ein; beim stärkeren Erhitzen wurde sie aber unter Schmelzen und Wasserabscheidung in Telluroxychlorid verwandelt, das bei noch höherer Temperatur unter Bildung eines orangefarbenen Dampfes ein weisses kristallinisches aus Tellurtetrachlorid bestehendes Sublimat liefert, entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$2\ TeO_2,\ 2\ HCl = 2\ TeOCl_2 + 2\ H_2O$$
$$2\ TeOCl_2 = TeCl_4 + TeO_2,$$

während ein kleiner Teil als Tellurdioxyd zurückbleibt.

[1]) Compt. rend. 83 (1876) 336. — J. B. 1876, S. 184.

Die Existenz des Telluroxychlorids wird nach neueren Untersuchungen von Lenher[1]) angezweifelt, immerhin ist jedoch nach Berichten von A. Michaelis[2]) die intermediäre Bildung dieser wenn auch nicht isolierbaren Verbindung nicht ausgeschlossen, da dieser durch Erhitzen von Tellurdioxyd mit Tellurtetrachlorid primär ein Produkt erhalten hatte, das in seinem Aussehen und Verhalten dem Telluroxychlorid von Ditte sehr ähnlich war und von Michaelis als Tellurylchlorid angesprochen wurde. Das Produkt zerfiel beim Erhitzen wieder in Tellurtetrachlorid und Tellurdioxyd.

Die auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen Endprodukte waren jedenfalls immer Tellurtetrachlorid und Tellurdioxyd. Letzteres musste den mit Selendioxyd angestellten Versuchen zufolge in einer Chlorwasserstoffatmosphäre quantitativ in flüchtiges Tellurtetrachlorid umwandelbar sein, was durch Versuche bestätigt werden konnte.

Das in einem Porzellanschiffchen befindliche Tellurdioxyd färbte sich bei der Einwirkung des Salzsäuregases bei gewöhnlicher Temperatur vorübergehend zitronengelb, dann rotbraun. Temperaturerhöhung auf 120° C bewirkte ein Aufblähen und Schmelzen der Substanz, die sich hierbei tief dunkelbraun färbte. Die zähflüssige Masse lieferte bei 200° bis 250° C eine schwach gelbgrün gefärbte Flüssigkeit, die sich zum Teil unter Entwicklung gleich gefärbter Dämpfe verflüchtigte. Tellurtetrachlorid sublimierte bei etwa 300° C ohne einen Rückstand von Tellurdioxyd zu hinterlassen.

Diese Beobachtung steht mit der von Lenher in guter Übereinstimmung. Dieser hat bei seinen Untersuchungen über die Existenz des Telluroxychlorids festgestellt, dass sich Tellurdioxyd in einem Salzsäurestrom vollkommen verflüchtigen lässt; ein Hinweis zur quantitativen Bestimmung des Tellurs auf diesem Wege ist jedoch von ihm nicht erfolgt.

Das bei der Reaktion entstandene Tellurtetrachlorid konnte in verdünnter Salzsäure aufgefangen und das

[1]) C. B. 1909, I, S. 982.
[2]) B. 20, S. 2491.

Tellur aus der ammoniakalisch gemachten Lösung durch Reduktion mit schwefelsaurem Hydrazin quantitativ abgeschieden werden. Salpetersäure als Vorlageflüssigkeit wurde absichtlich vermieden, da Tellurfällungen in Salpetersäurelösung mit Hydrazinsulfat unvollständig sind oder vollkommen ausbleiben.

Das Verhalten des elementaren Selens im Chlorwasserstoff-Sauerstoffstrom.

Während die ersten Selen- und Tellurbestimmungen im Salzsäurestrom so ausgeführt wurden, dass man die Zersetzungsgase auf die im Schiffchen eingewogenen reinen Oxyde des Selens und Tellurs einwirken liess, leitete man die späteren Versuche in der Weise, dass der eigentlichen Zersetzung im Gasstrom eine Lösung des Selens und Tellurs oder der Selenide und Telluride in Salpetersäure vorausging. Die Umwandlung des Selens erfolgte gemäss der Gleichung:

$$3\ Se + 4\ HNO_3 + H_2O = 3\ H_2SeO_3 + 4\ NO$$
$$H_2SeO_3 = SeO_2 + H_2O.$$

Wie oben angegeben, ging die Oxydation des Selens zu einem geringen Teil weiter bis zur Bildung der Selensäure. Tellur zeigte bei der Behandlung mit Salpetersäure ein dem Selen analoges Verhalten, jedoch findet nach Gutbier und Resenscheck[1]) eine Bildung von Tellursäure nicht statt.

Der restierende Säureüberschuss musste durch Erwärmen auf 90—120° C im Luftbad verjagt werden, ehe die Einwirkung des Chlorwasserstoffgases erfolgen konnte. Infolge der erheblichen Flüchtigkeit des Selendioxyds — Tellurdioxyd zeigt diese Eigenschaften nicht in dem Masse — war es erforderlich, den Zersetzungsapparat während dieser Operation mit den Vorlagen zu verbinden, um evtl. von der Salpetersäure mitgerissene Selendioxyd- oder Tellurdioxydteilchen dort zurückzuhalten. Die Angaben von Lyons und Shirm[2]) sowie von Mac

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 42 (1905), 174.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 42, S. 659; C. B. 1903, I, S. 197.

Jvor[1]) stimmen mit den Beobachtungen bezüglich der Flüchtigkeit dieser Verbindung völlig überein, denn nach ihren Angaben war eine restlose Verdampfung des Salpetersäureüberschusses nicht möglich, ohne dass sich gleichzeitig wägbare Mengen von Selendioxyd — in besonderen Fällen auch Tellurdioxyd — mit verflüchtigten.

Eine Vereinfachung der Selen- und Tellurbestimmungsmethoden sollte nun dadurch erreicht werden, dass man an Stelle der Salpetersäure Sauerstoff als Oxydationsmittel verwendete, der im Gemisch mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure die primär gebildeten Oxyde in die Verbindungen:

SeO_2, 2 HCl und TeO_2, 2 HCl bezw. $TeCl_4$

umwandeln sollte. Da aber Selen und Tellur wie die entsprechenden Selenide und Telluride erst bei ziemlich hohen Temperaturen von Sauerstoffgas oxydiert werden, so kam es nicht zu einer Bildung der Additionsverbindungen, die nach den früher gemachten Beobachtungen bei diesen Temperaturen nicht beständig sein konnten, sondern die Oxyde gingen grösstenteils unverändert in die Vorlage über.

Nach diesen Feststellungen konnte die Selen- oder Tellurbestimmung also nur in der Weise ausgeführt werden, dass die Oxydation der Analysensubstanzen mit Salpetersäure beibehalten wurde.

Weitere Versuche sollten die Frage entscheiden, ob und bei welchen Temperaturen elementares Selen und Tellur im Chlorwasserstoffstrom zu verflüchtigen seien. Ferner sollte festgestellt werden, ob die beiden Elemente bei den Versuchstemperaturen eine Änderung erleiden würden.

Das Verhalten elementaren Selens und Tellurs im Salzsäurestrom.

Aus den Literaturangaben konnte zunächst entnommen werden, dass Salzsäure auf Selen und Tellur ohne Einwirkung ist. Ob es sich hierbei aber nur um wäss-

[1]) C. B. 1903, I, S. 418.

rige oder auch gasförmige Salzsäure handelte, konnte infolge Fehlens weiterer ausführlicher Angaben nicht entschieden werden. Es war daher eine Nachprüfung des Verhaltens dieser Elemente gegen Chlorwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen erforderlich.

Bei den Versuchen ergab sich, dass kristallinisches schwarzes Selen bei Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes keinerlei Anzeichen von Verflüchtigung zeigte. Die Verwendung der roten leichter flüchtigen Modifikation des Selens ergab abgesehen von einer Umwandlung dieser instabilen Modifikation in die stabile Form bei etwa 110—130° C keinerlei Änderung im Verhalten bei obigen Temperaturen. Eine weitere Temperatursteigerung hat Schmelzen mit gleichzeitiger Verflüchtigung des Selens zur Folge. Das flüchtige Selen setzt sich hierbei in Form eines grau-schwarzen metallischen Beschlages an kälteren Stellen des Verbrennungsrohres ab. Das Sublimat zeigt die Reaktionen unveränderten Selens, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe auflöst. Die Verflüchtigung selbst ist bei diesen Temperaturen und genügend langem Erhitzen vollständig.

War das zum Versuch verwandte Selen infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff etwas selendioxydhaltig, so fanden sich in der Vorlage geringe Mengen Selen, kenntlich an der schwach rosaroten Färbung der Vorlageflüssigkeit infolge einer Zersetzung der entstandenen und überdestillierten Additionsverbindung. Die Absorptionsflüssigkeit war bei Verwendung reiner Selenpräparate vollkommen selenfrei, wenn der Versuch so geleitet wurde, dass das im Chlorwasserstoffstrom sublimierte Selen als fest anhaftender Beschlag im äusseren Verbrennungsrohr zurückblieb. Es konnten also hiernach keine flüchtigeren Selenverbindungen entstanden sein, sodass ohne weiteres ersichtlich ist, dass elementares Selen bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes in einem Chlorwasserstoffstrom unverändert sublimiert werden kann. Ob auf Grund dieses Verhaltens eine Trennung des unter diesen Versuchsbedingungen leichter flüchtigen Selendioxyds von elementarem Selen möglich ist, wurde nicht

geprüft, da eine Trennung des Selens von den Metallen wichtiger erschien.

Ein ähnliches Verhalten beim Erhitzen im Salzsäurestrom zeigt das Tellur. Das Verhalten der kristallinischen und der amorphen Modofikation ist hierbei vollkommen gleichartig, da amorphes Tellur ähnlich wie das rote Selen sich bei Temperaturänderungen in das kristallinische umwandelt.

Amorphes Tellur liefert bei etwa 250° C ein schwarzes aus Tellurdichlorid bestehendes Sublimat. Die Bildung ist wohl darauf zurückzuführen, dass das pulverförmige, namentlich das durch Reduktion mit Schwefeldioxyd erhaltene Präparat sich an der Luft leicht oxydiert, sodass das auf diese Weise entstandene Tellurdioxyd mit dem Salzsäuregas in Reaktion tritt. Das primär aus der Additionsverbindung gebildete Tellurtetrachlorid liefert dann beim Erhitzen mit überschüssigem elementaren Tellur flüchtiges schwarzes Tellurdichlorid, das sich als Beschlag in der äusseren Verbrennungsröhre absetzt und mit Wasser unter Tellurabscheidung zersetzt. Eine Verflüchtigung des Tellurs bei Temperaturen kurz oberhalb seines Schmelzpunktes (450° C) konnte nicht festgestellt werden.

Verhalten der Oxyde des Selens und Tellurs im Bromstrom.

Die Versuche zur Verflüchtigung des Selen- oder Tellurdioxyds in einem Bromstrome ergaben eine vollkommene Analogie zu den Versuchen von R. Weber[1]), der Selendioxyd in einem Strome von Chlorgas ohne Veränderung sublimiert hatte. Brom wirkt nämlich weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur auf das Selendioxyd ein. Das beim Erhitzen im Bromdampf erhaltene Sublimat zeigte die gleichen chemischen Eigenschaften wie das zur Analyse verwandte Präparat. Hiernach handelte es sich also lediglich um eine Sublimation des Selendioxyds im Bromdampf bei etwa 350° C.

[1]) J. B. 1859, 90.

Auch Tellurdioxyd wird bei diesen Temperaturen von Bromdampf nicht angegriffen und bleibt unverändert im Schiffchen zurück.

Hatten somit diese Versuche über das Verhalten des Selens und Tellurs sowie ihrer Oxyde in verschiedenen Gasströmen die Möglichkeit ergeben, Selendioxyd und Tellurdioxyd als Chlorwasserstoff-Additionsprodukte oder als Chlorid zu verflüchtigen, so galt es nunmehr noch festzustellen, ob sich auch Versuchsbedingungen schaffen liessen, die eine Trennung dieser beiden Stoffe von anderen Elementen gestatteten.

Trennungen des Selens von den Metallen im Chlorwasserstoffstrom.

Die theoretischen Grundlagen für diese Trennungen ergaben sich ohne weiteres aus den Tatsachen, dass Selen und Metalle wie auch deren Verbindungen sich mit Salpetersäure umsetzen liessen, wobei Selen in die Sauerstoffverbindung SeO_2, die begleitenden Elemente aber grösstenteils in die Salze der Salpetersäure umgewandelt wurden. Die so entstandenen Nitrate sind teilweise bei höherer Temperatur zersetzlich; im Salzsäurestrom gehen sie mit geringen Ausnahmen, wie Erdalkalinitrate, in Chloride über, die hinsichtlich ihrer Flüchtigkeit bei verschiedenen Temperaturen beträchtliche Unterschiede aufweisen, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist:

Element	Verh. gegen HNO_3 bildet:	Verh. der result. Verbdg. bei 90—120°	Verh. der result. Vbdg. gegen HCL-Gas	Verh. d. entst. Chloride bei höherer Temp.
Ag	$AgNO_3$	beständig	$AgCl$	bis 325° nicht flüchtg.
Cd	$Cd(NO_3)_2$	„	$CdCl_2$	„ „
Cu	$Cu(NO_3)_2$	„	$CuCl_2(Cu_2Cl_2)$	„ „
Pb	$Pb(NO_3)_2$	„	$PbCl_2$	„ „
Bi	$Bi(NO_3)_3$	zersetzt sich	$BiCl_3$	verflücht. sich bis 125°
Hg	$Hg(NO_3)_2$	beständig	$HgCl_2$	„ „ „
As	H_3AsO_4	„	$AsCl_3$	„ „ 125°
Sb	Sb_2O_3, Sb_2O_4 Sb_2O_5	„	$SbCl_3$	„ „ 150°

Element	Vorh. gegen HNO_3 bildet:	Verh. der result. Verbdg. bei 90—120°	Verh. der result. Vbdg. gegen HCL-Gas	Verh. d. entst. Chloride bei höherer Temp.
Sn	SnO_2	beständig	bild. z. T. $SnCl_4$	„ „ 120°+
Tl	$TlNO_3$	„	Zwischenprodukt $TlCl$, $TlCl_3$?	bis 350° nicht flüchtg.
Al	$Al(NO_3)_3$	zersetzt sich	indiff.	—
Cr	$Cr(NO_3)_3$	„	„	—
Fe	$Fe(NO_3)_3$	„	$FeCl_3$	über 125° flüchtig
Mn	$Mn(NO_3)_2$	beständig	$MnCl_2$	bei 325° nicht flüchtig
Co	$Co(NO_3)_2$	„	$CoCl_2$	„ „
Ni	$Ni(NO_3)_2$	„	$NiCl_2$	„ „
Zn	$Zn(NO_3)_2$	„	$ZnCl_2$	„ „
Se	SeO_2	„	SeO_2, 2 HCl	bei 110—120° flüchtig

Anmerk. z. Tabelle:

1. Die Temperaturangaben sind zum Teil dem Lehrbuch der Gewichtsanalyse von Jannasch entnommen. (Vgl. Trennungen im HCl-Strom).
2. Die mit + versehenen Temperaturangaben ergaben sich aus späteren Versuchen über das Verhalten des SnO_2 und $HgCl_2$ im Salzsäurestrom.

Aus der letzten Spalte dieser Tabelle ist ohne weiteres zu ersehen, dass eine Trennung des Selens von den Elementen: Wismut, Quecksilber, Arsen, Antimon, Zinn und Eisen durch Destillation im Salzsäurestrom nicht möglich ist, da die Temperaturen, bei denen sich diese Elemente als Chloride verflüchtigen, mit den Verflüchtigungstemperaturen der Additionsverbindung SeO_2, 2 HCl fast zusammenfallen. Es ergibt sich ferner daraus, dass die übrigen für die Trennung in Frage kommenden Elemente bei 90—120° C beständige Nitrate liefern, die zum Teil schon in der Kälte von Chlorwasserstoffgas angegriffen, in der Wärme aber völlig in Chloride verwandelt werden. Eine Ausnahme bilden Aluminium- und Chromnitrat, die schon beim Entwässern und bei weiterem Temperaturanstieg vollens in Oxyde übergehen, die sich gegen Chlorwasserstoffgas bei den Versuchstemperaturen

vollkommen indifferent verhalten. Eine Überschreitung der Temperaturgrenze von 120° C kann in einzelnen Fällen bei verschiedenen Nitraten Oxydbildung zur Folge haben, die jedoch für die Trennung nicht von nachteiliger Wirkung ist, da die meisten Metalloxyde durch Salzsäuregas in Chloride verwandelt werden.

Die Trennungsversuche, die nun angestellt wurden, ergaben die Richtigkeit dieser theoretischen Erwägungen und zeigten, dass der Unterschied in der Flüchtigkeit der Additionsverbindung SeO_2, 2 HCl gegenüber den Metallchloriden hinreichend gross ist, um eine sichere Trennung zu gestatten.

Die zu den Trennungen erforderliche Apparatur ist die gleiche wie bei der Bestimmung des SeO_2 für sich allein im Salzsäurestrom. Das vorliegende Gemisch oder Metallselenid wird im „Schiffchenrohr" eingewogen und im Zersetzungsapparat nach vorheriger Zugabe einiger Kubikzentimeter Salpetersäure unter schwachem Erwärmen aufgelöst. Häufig tritt schon in der Kälte unter Stickoxydentwicklung eine Lösung und Oxydation des Selens zu Selendioxyd ein, während das begleitende Metall, sei es nun Blei, Kupfer oder Cadmium, in das salpetersaure Salz übergeht. Bedingung ist, dass die zum Versuch verwandte Salpetersäure völlig rein und für die Umwandlung der Substanz ausreichend ist, da sonst unzersetzt gebliebenes Selen im Salzsäurestrom zurückbleibt und der Bestimmung entgeht.

Sobald die Oxydation beendet ist, wird die Temperatur im Luftbade auf 90—120° C erhöht und unter gleichzeitigem Durchleiten eines nicht zu schnellen und getrockneten Kohlendioxydstromes zur Trockne verdampft. Hierbei verflüchtigten sich stets geringe Mengen von Selendioxyd, die in der mit dem Zersetzungsapparat verbundenen Vorlage zurückgehalten werden. Ein Eindampfen bis zur völligen Trockenheit ist nicht immer erforderlich, in einzelnen Fällen sogar nach Möglichkeit zu vermeiden.

Zur Ausführung eines möglichst gleichmässigen Erhitzens der Substanz diente ein für die Aufnahme des Zersetzungsapparates besonders konstruiertes Heissluft-

bad aus Asbestpappe oder Eisenblech, das zur Beobachtung der im Apparate sich vollziehenden Reaktion mit Fensterchen und zur Feststellung der Temperatur mit einem Thermometer versehen war.

Die zurückbleibende Salzmasse unterwirft man jetzt der Einwirkung eines trockenen Chlorwasserstoffgasstromes, nachdem man vorher den Kohlendioxydgasentwickler durch einen Kippschen Salzsäureapparat ersetzt hatte. Sobald die Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in genügendem Masse eingewirkt hat, wird die Temperatur langsam auf die zur Trennung der Stoffe erforderliche Höhe gebracht. Hierbei verflüchtigt sich die Hauptmenge des Selens als SeO_2, 2 HCl in hellgelben Tröpfchen, während die Nitrate in die nicht flüchtigen Chloride verwandelt werden und zurückbleiben. Die bei der Zersetzung der Nitrate auftretenden Stickoxydgase üben auf die Additionsverbindung keine nachteilige Wirkung aus. Nach der Destillation lässt man langsam im Kohlendioxydstrom erkalten und bringt das „Schiffchenrohr" mit Rückstand in eine mit gekörntem Chlorkalzium gefüllte, im praktischen Teil dieser Arbeit näher beschriebene Trockenröhre, während die Vorlageflüssigkeit wie früher auf Selen weiter verarbeitet wird. Eine Untersuchung der im „Schiffchenrohr" verbliebenen Metallverbindung ergab in allen Fällen, dass der Rückstand völlig selenfrei war.

Ein Einhalten der Temperaturgrenze von 150° C ist in der Mehrzahl der Fälle nicht notwendig, da die meisten Metallchloride auch bei höherer Temperatur noch nicht flüchtig sind; jedoch ist in manchen Fällen darauf zu achten, dass die Temperatur nicht zu sehr gesteigert wird, da häufig die Glaswandung von dem Destillationsrückstand wie Kupfer- oder Bleichlorid angegriffen wird, so dass hierdurch Verluste entstehen können.

Wenn nach dem Erkalten und nochmaligen Erhitzen im Salzsäurestrom keine Tröpfchenbildung und Verflüchtigung des Additionsproduktes mehr zu beobachten ist, so kann die Trennung als beendet angesehen werden.

Eine Trennung des Selens von den Metallen, deren Nitrate schon beim Verjagen der überschüssigen Salpeter

säure leicht zerfallen, und auch im Salzsäurestrom beständige Oxyde liefern, verläuft immer schwieriger als eine solche von den leicht in Chloride umwandelbaren Nitraten, da diese bei ihrer meist unter Gasentwicklung und Aufblähen verlaufenden Umsetzung dem Chlorwasserstoffgas überall Zutritt gewähren. Das ursprünglich von den Nitraten eingeschlossene Selendioxyd konnte auf diese Weise mit der Salzsäure leicht in Reaktion treten, was bei den Oxyden des Chroms und Aluminiums nicht ohne weiteres möglich war.

Die im „Schiffchenrohr" zurückgebliebenen nicht flüchtigen Metallhalogenide lassen sich, wenn sie nicht gerade in direkt wägbarer Bestimmungsform wie: Chlorsilber oder Bleichlorid vorliegen, durch heisses Wasser oder verdünnte Säuren herauslösen und in ein Gefäss, in dem die Fällung ausgeführt werden soll, mit Leichtigkeit überführen.

Sehr einfach lassen sich manche Bestimmungen gestalten, wenn man die Metallchloride mit verdünnter Schwefelsäure in einen vorher gewogenen Tiegel spült, die überschüssige Schwefelsäure abraucht und das Restprodukt schwach glüht. Auf diese Weise liessen sich Mangan.[1]) Kobalt,[2]) Nickel,[3]) Zink,[4]) Cadmium und Blei in verhältnismässig kurzer Zeit bestimmen, während Kupfer durch viermaliges Abrauchen mit Salpetersäure in Nitrat und dieses in Oxyd umgewandelt werden konnte. Eine Umsetzung der Chloride mit Schwefelsäure im „Schiffchenrohr" selbst erwies sich als nicht zweckmässig, da sich die öligen Schwefelsäuretröpfchen nur sehr schwierig und meist unvollkommen entfernen lassen.

Von Thallium liess sich Selen leicht und vollkommen trennen, wenn man dafür sorgte, dass die Oxydation des Thalliums durch Salpetersäure nicht bis zur dreiwertigen Stufe dieses Elementes weiterging. Thallonitrat entsteht durch Behandlung des oxydfreien Metalls mit mässig verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen als

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Ch. 17 (1898), S. 264.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Ch. 4 (1865), S. 55.
[3]) Vgl. Rüdisüle (gewichtsanalyt. Bestg. d. Nickels).
[4]) Zeitschr. f. anorgan. Ch. 25, S. 146.

gelblich-grüne Flüssigkeit, die beim Erkalten zu weissen Kristallen erstarrt. Verwendung überschüssiger konzentrierter oder rauchender Salpetersäure führt nach Angaben von Crookes[1]) teilweise zur Bildung von Thallinitrat, das sich beim Eindampfen der Lösung, also bei 100°, unter Thalliumoxyd-Abscheidung zersetzt, während Thallonitrat einen ähnlichen Zerfall erst beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt (205° C) erleidet. Die Temperaturgrenze von 120° C beim Verjagen des Säureüberschusses sowie die Verwendung einer Salpetersäure von bestimmter Konzentration mussten unbedingt eingehalten werden, da, wie aus Versuchen hervorging, Erhitzen eines Salzgemisches von Thallo- und Thallinitrat im Salzsäurestrom schon bei 150° C zu einer teilweisen Verflüchtigung des Thalliums führte. Ob die Anwesenheit des Thallinitrats oder dessen Zersetzungsprodukt Thalliumoxyd als Ursache dieser eintretenden Verflüchtigung angenommen werden muss, ist mit Bestimmtheit einstweilen nicht zu entscheiden.

Sicher ist jedenfalls, dass Thallonitrat in einem Strome von Salzsäuregas auf 350° erhitzt nicht die geringsten Anzeichen einer Verflüchtigung erkennen lässt. Die Vorlageflüssigkeit war stets frei von Thallium. Bei der Einwirkung des Salzsäuregases auf Thallonitrat bilden sich schon in der Kälte zitronengelbe bis orangegefärbte Verbindungen, die beim Erwärmen auf etwa 350° C in eine hellbraune ölige Flüssigkeit verwandelt werden; beim Erkalten erstarrt diese zu einer gelb gefärbten undurchsichtigen in Wasser schwer löslichen Masse. Die Natur dieses Einwirkungsproduktes gasförmiger Salzsäure auf reines Thallonitrat ist nicht aufgeklärt. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hier aber um Zwischenprodukte[2]) wie 3 TlCl. $TlCl_3$ oder Tl_2Cl_3, da Thallochlorid und Thallichlorid für sich rein weisse kristallisierte Verbindungen darstellen.

Die Trennung des Selens vom Thallium vollzog sich unter gleichen Versuchsbedingungen wie in den vorhergehenden Fällen bei Temperaturen von 120° aufwärts und

[1]) Vgl. Gmelin-Kraut. Handb. d. anorgan. Ch. 7. Aufl. Bd. 4, I, S. 409.
[2]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. 7. Aufl. Bd. 4, I, S. 425.

war bei etwa 350° C vollendet. Der Rückstand in der „Schiffchenröhre“ liess sich durch verdünnte Schwefelsäure unter Erwärmen loslösen und in einen vorher gewogenen Tiegel spülen, worin das Thallium nach dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure als neutrales Sulfat[1]) bestimmt werden konnte. Eine Wägung des Thalliums als saures Sulfat nach dem Vorschlag von Browning[2]) lieferte keine brauchbaren Resultate.

Versuche, das Selen auf ähnliche Weise vom Zinn zu trennen, scheiterten daran, dass die durch Oxydation eines Gemisches von Zinn und Selen entstandene Metazinnsäure bereits bei der Verflüchtigungstemperatur des Additionsproduktes von Salzsäuregas merklich angegriffen wurde und sich verflüchtigte. Die in der Tabelle angegebene Zersetzungstemperatur[3]) des Zinndioxyds im Salzsäurestrom wurde gelegentlich dieser Untersuchung festgestellt.

Die Vorteile des Salzsäure-Destillationsverfahrens zur Bestimmung des Selens in Gemischen und Verbindungen gegenüber den Methoden auf trockenem Wege sind nach diesen Ausführungen ohne weiteres ersichtlich. Sieht man von der Apparatur ab, so ergibt sich aus einem Vergleich mit den Schwefeldioxyd- und Hydrazinmethoden eine Gleichstellung wenn nicht sogar eine Überlegenheit dieses neuen Verfahrens. Die Nachteile einer Reduktion auf nassem Wege fallen vollständig fort, da die auf Selen zu verarbeitende Lösung keine fremden Metalle enthält, die mit Selen ausfallen könnten. Bei einer Reduktion mit Schwefeldioxyd dagegen kann infolge der Bildung von Schwefelsäure beispielsweise Bleisulfat mitfallen, und bei der Fällung mit Hydrazinsulfat kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer oder Silber der Selenniederschlag durch diese Metalle verunreinigt werden.

Da der Destillationsrückstand entweder sofort gewogen oder leicht in eine passende Bestimmungsform übergeführt werden kann, so ist in vielen Fällen schon in kurzer Zeit ein Analysenergebnis zu erhalten. Bei

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 24 (1900), S. 363.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 23, 155; C. B. 1900, I, S. 572.
[3]) Vgl. S. 27 dieser Arbeit.

technischen Analysen dürfte eine Bestimmung des Selens aus der Differenz in der Mehrzahl der Fälle genügen.

Die Trennung des Tellurs von anderen Elementen durch Destillation im Chlorwasserstoffstrom scheint schwerer zu erreichen zu sein. So blieb bei dem Versuch einer Trennung des Tellurs vom Silber das Tellur als Chlorür oder Chlorid noch bei 350°C bei dem Chlorsilber zurück. Bei 400—485° C aber gingen mit dem Tellurhalogenid auch beträchtliche Mengen des bereits geschmolzenen Halogensilbers über.

Beiläufig sei erwähnt, dass die Destillationsmethode im Salzsäurestrom auch für die Bestimmung des Quecksilbers angewendet werden hann, wenn es sich um die Trennung dieses Metalls von solchen handelt, die schwer oder nicht flüchtige Chloride bilden. So liess sich Quecksilber von Silber dadurch trennen, dass man beide Metalle mit konzentrierter Salpetersäure — verdünnte Salpetersäure ist zu vermeiden, da sonst Mercuroverbindung entstehen kann, die schwer flüchtiges Mercurochlorid bildet — in Nitrate überführte und diese im Salzsäurestrom erhitzte. Das Quecksilber ging als Mercurichlorid über, das Chlorsilber blieb zurück und konnte direkt in dem Schiffchenrohr gewogen werden. Die ganze Bestimmung ist sehr rasch durchführbar, sodass sie sich zur Analyse von Amalgamen eignen dürfte.

Versuche zur Trennung des Selens vom Tellur im Chlorwasserstoffstrom.

Auf Grund der erheblichen Differenz in den Verflüchtigungstemperaturen des SeO_2, 2 HCl und des aus TeO_2, 2 HCl resultierenden Tellurtetrachlorids — destilliert doch SeO_2, 2 HCl schon bei 120° C, während Tellurtetrachlorid die ersten Anzeichen einer Verflüchtigung erst gegen 280° C zeigt — schien der Versuch zu einer Trennung des Selens vom Tellur durch Erhitzen ihrer Oxyde in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre nicht aussichtslos.

Selen- und Tellurdioxyd wurden daher im Porzellanschiffchen zunächst der Einwirkung des Salzsäuregases bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen. Sobald das Salzsäuregas in genügendem Masse eingewirkt hatte, wurde die Temperatur ganz allmählich gesteigert. Bei etwa 120° C destillierte die Additionsverbindung des Selendioxyds in geringer Menge als hellgelbe Flüssigkeit über, der sich aber schon bei 150° C Tellurtetrachlorid beimengte, wodurch das Destillat eine mehr ölige Konsistenz annahm. Gleichzeitig sublimierte Tellurtetrachlorid bei dieser Temperatur in weissen Kristallen in den vorderen nicht erhitzten Teil des äusseren Verbrennungsrohres hinein, während der grösste Teil des für sich allein leicht flüchtigen Additionsproduktes (SeO_2, 2 HCl) im Schiffchen zurückgehalten wurde und mit dem aus der Additionsverbindung (TeO_2, 2 HCl) resultierenden Umsetzungsprodukt eine gleichfalls ölige gefärbte Flüssigkeit bildete. Weiteres Erhitzen bei gleichbleibender Temperatur führte zu einer Verflüchtigung des Selendioxydadditionsproduktes mit Tellurtetrachlorid zusammen.

Die Verhältnisse liegen demnach hier ähnlich wie bei der ergebnislosen Tellur-Silber-Trennung. SeO_2, 2 HCl kann nicht aus dem Gemisch entfernt werden, ohne dass sich Tellur als Tellurtetrachlorid mit verflüchtigt. Wahrscheinlich löst sich das Tellurhalogenid oder die aus dem Additionsprodukt hervorgehende Verbindung in dem flüssigen Additionsprodukt (SeO_2, 2 HCl) teilweise auf, und erhöht dadurch den Siedepunkt der sonst allein leichter flüchtigen Verbindung.

Während somit die Additionsprodukte des Selendioxyds und Tellurdioxyds mit Salzsäure sich als ungeeignet zur Trennung erwiesen hatten, schienen Beobachtungen, die sich gelegentlich beim Trocknen von Selendioxyd- und Tellurdioxydpräparaten ergeben hatten, auf die Möglichkeit hinzuweisen, diese beiden Verbindungen selbst durch Sublimation zu trennen.

Trennungen des Selens vom Tellur (als Oxyde) durch Erhitzen in indifferenten Gasströmen.

Die Angaben über die Sublimationstemperatur des Selendioxyds weichen recht erheblich von einander ab. So gibt Vanino[1]) 4—500° an, während nach Beobachtungen von Jannasch[2]) die Temperatur des sublimierenden Selendioxyds bei 330—340° liegt. Nach den Angaben des Chemiker-Kalenders 1924 dagegen sublimiert das Selendioxyd schon bei 200°. Eigene Versuche ergaben, dass die Sublimation in indifferenten Gasströmen sogar schon bei 160° beginnt, bei 200° ziemlich lebhaft verläuft und bei 220° (Max. Temperatur) als beendet angesehen werden kann.

Gänzlich unsicher sind die Angaben über das Verhalten des Tellurdioxyds bei verschiedenen Temperaturen. Die ersten Aufzeichnungen rühren wahrscheinlich noch von Berzelius her, der beobachtete, dass Tellurdioxyd bei beginnender Glühhitze schmilzt und sich an der Luft unter schwachem Rauchen verflüchtigt. Nach H. Rose[3]) ist Tellurdioxyd im bedeckten Tiegel ohne erheblichen Verlust schmelzbar. Brauner[4]) dagegen findet schon bei 400—500° eine merkliche Verflüchtigung, während Staudemeyer[5]) angibt, dass Tellurdioxyd bei längerem Erhitzen in einem Glasrohr vor dem Gebläse nur sehr wenig und in geringe Entfernung sublimiert.

Diese sich stark widersprechenden Angaben veranlassten auch hier eine Nachprüfung. Zu diesem Zwecke wurde sorgfältig getrocknetes Tellurdioxyd im Kohlendioxydstrom zunächst auf 225° dann auf 300° und schliesslich auf ca. 400—450° (Schmelzpunkt des TeO_2) erhitzt und kurze Zeit im ruhigen Schmelzen gehalten, wobei die Gewichtsabnahme im Durchschnitt nicht mehr als 0,2% betrug.

Das Verhalten des Tellurdioxyds steht somit ganz im Gegensatz zu dem des Selendioxyds, sodass eine Tren-

[1]) Vanino, Handb. d. präp. Ch.
[2]) Jannasch, Lehrb. d. Gewichtsanalyse. 2. Aufl. S. 274, Anm. 1.
[3]) H. Rose, Analyt. Ch. 6. Aufl. 2, 434,
[4]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. 7. Aufl. Bd. 3, II, S. 876.
[5]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. 7. Aufl. Bd. 3, II, S. 876.

nung des Selens vom Tellur durch Erhitzen ihrer Oxyde in einem Fremdgase nicht unmöglich erschien. Gestützt wurde diese Annahme durch Versuche von Jannek und Meyer,[1]) denen es gelungen war, gewogene Mengen Selendioxyds quantitativ umzusublimieren. Zwar hat die Sublimation zu Trennungen noch weniger Anwendung gefunden, als die Destillation; immerhin konnte aber mit der Möglichkeit einer Trennung des Selendioxyds vom Tellurdioxyd auf diese Weise gerechnet werden, da Arsentrisulfid vom Antimontrisulfid, Antimontrisulfid vom Wismuttrisulfid und Quecksilbersulfid vom Bleisulfid durch Sublimation[2]) annähernd quantitativ getrennt werden konnten.

Qualitative Untersuchungen ergaben zunächst, dass Selendioxyd bei der angegebenen Temperatur von 200° bis 225° in weissen Kristallnädelchen sublimierte, ohne dass eine Verflüchtigung von Tellurdioxyd festgestellt werden konnte. Hierauf wurde die Temperatur bis zum beginnenden Schmelzen des Tellurdioxyds gesteigert und nach dem Aufhören der Selendioxydsublimation im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen. Das im Knie des Verbrennungsrohres befindliche Sublimat zeigte keinen Gehalt an Tellurdioxyd; der geschmolzene Rückstand im Schiffchen erwies sich gleichfalls als vollkommen selendioxydfrei.

Die Voraussetzungen für eine quantitative Trennung der beiden Oxyde waren nach diesen Ergebnissen somit gegeben, und die quantitative Bestimmung konnte ohne weiteres hieran angeschlossen werden.

Aus den einzelnen Wägungen nach dem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen konnte entnommen werden, dass bei 200—225° ungefähr die Hälfte der angewandten Selendioxydmenge aus dem Gemisch entfernt worden war, während der übrige Anteil bei dieser Temperatur von dem Tellurdioxyd zurückgehalten wurde. Temperatursteigerungen auf 250°, 300° usw. hat zwar die Sublimation geringer Selendioxyd-Quantitäten zur Folge, vollständig wird die Trennung aber erst beim kurzen Erhitzen des

[1]) Stähler, Arbeitsmethoden der anorg. Ch. Bd. III. 2, S. 1255.
[2]) Stähler, Arbeitsmethoden der anorg. Ch. Bd. III. 1, S. 465.

Tellurdioxyds bis zum ruhigen Schmelzen. Bei dem im Schiffchen zurückgebliebenen Tellurdioxyd war hierbei in fast allen Fällen ein geringer Gewichtsverlust zu verzeichnen, der sich beim nochmaligen kurzen Erhitzen bis zum Schmelzen des Rückstandes nicht vergrösserte.

Die erschwerte Verflüchtigung der letzten Selendioxydteilchen dürfte ihre Erklärung darin finden, dass sich ein Teil des Selendioxyds mit dem Tellurdioxyd bei der Temperatur von 225—250° vereinigt und eine beständige homogene Masse bildet, die erst bei 400—450° wieder in ihre Komponenten zerfällt.

Die anfängliche Annahme, dass die Verflüchtigung und Trennung der beiden Oxyde von der Natur des indifferenten Fremdgases abhängig seien, erwies sich im Laufe der Untersuchungen als unzutreffend, da die Verwendung eines Luft- oder Sauerstoffstromes an Stelle des Kohlendioxydgasstroms zum gleichen Ziele führte.

Versuche zur Trennung des Selens vom Tellur durch Erhitzen der Elemente in einem Sauerstoff-Stickstoffdioxydstrom.

Bei den Trennungen des Selens vom Tellur war man stets von den fertigen Oxyden ausgegangen. Selen und Tellur dürften jedoch erfahrungsgemäss gar nicht oder nur höchst selten in dieser Form anzutreffen sein. Sollte daher das Trennungsverfahren nicht nur in den Fällen, wo Selen und Tellur bereits als Oxyde vorlagen, sondern auch auf andere Selen- und Tellurverbindungen verwendbar sein, so war man wieder auf eine Umwandlung mit konzentrierter Salpetersäure angewiesen, die infolge der Flüchtigkeit des Selen- und Tellurdioxyds nur mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden dürfte.

Es gelang zwar in vielen Fällen eine vorzeitige Sublimation des leicht flüchtigen Selendioxyds beim Verdampfen des Säureüberschusses zu verhindern, jedoch lässt sich die Sublimation nicht in allen Fällen mit unbedingter Sicherheit vermeiden. Tellurdioxyd ist beim Abdampfen der überschüssigen Säure nicht in dem Maße flüchtig wie Selendioxyd; es gelang in verschiedenen Fällen

Tellurdioxyd mit Salpetersäure im Schiffchenrohr einzudampfen, ohne dass ein nennenswerter Verlust an Oxyd eingetreten wäre. Andererseits hat man aber unter Umständen auch hier mit einer Verflüchtigung des Oxyds zu rechnen, da, wie Mac Jvor[1]) angibt, eine restlose Entfernung der Salpetersäure nicht möglich ist, ohne dass sich gleichzeitig geringe Mengen von Tellurdioxyd verflüchtigen.

Es erschien daher wünschenswert, sich von der Oxydationsmethode mit Salpetersäure unabhängig zu machen und die Oxydation auf trockenem Wege zu versuchen. Sauerstoff war als Oxydationsmittel von vornherein zu verwerfen, da eine quantitative Überführung des Selens in Selendioxyd unmöglich war. Versuche von Jannek[2]) hatten in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von M. F. Saco[3]) ergeben, dass Selen im Sauerstoffstrom erst bei ziemlich hoher Temperatur unter Bildung von Selendioxyd verbrennt, wobei jedoch stets unverbrannte Selendämpfe mitgerissen werden. Es war ferner zu erwarten, dass bei der hohen Temperatur, bei der sich das geschmolzene Selen zu oxydieren beginnt, auch Tellur verflüchtigt würde.

Dagegen schien die von Jannek und Meyer[4]) vorgeschlagene Methode, Selen durch ein Gasgemisch von Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zu oxydieren, für eine Trennung der beiden Elemente geeigneter zu sein. Denn da das Stickstoffdioxyd infolge seines leichten Zerfalls bei höherer Temperatur in Stickstoffoxyd und Sauerstoff als energisches Oxydationsmittel wirken kann, war es nicht unwahrscheinlich, dass es nicht nur, — wie schon von Jannek beobachtet wurde — das Selen sondern auch das Tellur leicht in das Dioxyd überführen könne.

Die Versuche zeigten jedoch, dass bei genügend langem Einwirken der Stickstoffdioxyd-Sauerstoff-Gase auf ein Gemisch von elementarem Selen und Tellur bei gewöhnlicher Temperatur zunächst nur die obere Schicht des freiliegenden Selens oxydiert wurde, während das

[1]) C. B. 1903, I, S. 418.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 83, (1913), 83.
[3]) Ann. Chim. Phys. (3) 21. 121 (1847).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 83 (1913), 83.

Tellur völlig indifferent blieb. Bei etwa 150—160° beginnt die Sublimation des schon bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Selendioxyds; gleichzeitig vereinigt sich aber ein grosser Teil des elementaren Selens mit dem Tellur zu Tellurselen, das gegenüber einem Gemisch von pulverförmigem Selen und Tellur eine sehr geringe Oberfläche hat und infolgedessen einer Einwirkung des Sauerstoff-Stickstoffdioxydgasgemisches viel schwieriger zugänglich ist. Temperaturerhöhung auf etwa 300—350° bewirkt zwar eine weitere Bildung und Sublimation von Selendioxyd, die jedoch infolge der äusserst schwierigen Oxydation des Tellurselens nur unvollkommen sein konnte. Gleichzeitig war bei dieser Temperatur eine Oxydation des Tellurs zu Tellurdioxyd zu beobachten, da die Substanz sich mit einer dünnen weissen Kruste überzog. Eine weitere Steigerung der Temperatur über 400° hinaus bewirkte eine weitere Verflüchtigung geringer Selendioxydmengen, die jedoch mit Tellurdioxyd schon stark verunreinigt waren, und gegen 450° setzte eine lebhafte Oxydation des Tellurs ein, das sich als Tellurdioxyd unter Rauchbildung verflüchtigte. Der auf etwa 450° erhitzte im Schiffchen verbliebene Rückstand gab beim Erhitzen in einem Gasstrom von Schwefeldioxyd rotes Selen ab, woraus hervorging, dass das Selen bei der oben erreichten Temperatur von 450° nicht völlig verflüchtigt worden war, während andererseits unter diesen Bedingungen Tellurdioxyd bis 150° in beträchtlicher Menge sublimiert.

Die Beobachtung, dass das Selendioxyd, welches sich bei den früheren Versuchen durch Sublimation von dem Tellurdioxyd leicht hatte trennen lassen, hier von dem sich gleichzeitig mit ihm bildenden Tellurdioxyd zurückgehalten wird, und dass andererseits das Tellurdioxyd sich bei seiner Bildung relativ leicht verflüchtigt, obwohl es als fertige Verbindung fast unflüchtig war, lässt sich einstweilen noch nicht sicher erklären. Es ist anzunehmen, dass ein Teil des entstandenen Selendioxyds mit dem bei 300—350° gebildeten Tellurdioxyd, wie in früheren Fällen, eine homogene Masse bildet, die erst bei der Temperatur zum Teil wieder in ihre Komponenten zerfällt, bei welcher bereits eine lebhafte Reaktion zwischen

Tellur und dem Sauerstoffstickstoffdioxydgas einzusetzen beginnt. Die bei der Oxydation des Tellurs auftretende erhebliche Reaktionswärme dürfte nach den in anderen ähnlichen Fällen gemachten Beobachtungen (vgl. das Verhalten des Wismuts im Sauerstoffstickstoffdioxyd-Gasstrom) die Veranlassung dazu gegeben haben, dass sich beträchtliche Mengen des Tellurdioxyds verflüchtigten.

Die Anwendung des Verfahrens zur Trennung des Selens vom Tellur bleibt jedenfalls einstweilen nur auf ein Gemisch der fertigen Oxyde beschränkt.

Trennung des Selens von den Metallen im Sauerstoff-stickstoff-dioxyd-gasstrom.

Die leichte und vollständige Umwandlung des Selens für sich allein in einem Gasstrom von Sauerstoff und Stickstoffdioxyd gab die Veranlassung dazu, Selenide auf ihr Verhalten in derartigen Gasströmen zu untersuchen.

Die Selenide der Schwermetalle sind weniger beständig als die analogen Schwefelverbindungen. Schon beim Erhitzen an der Luft zersetzen sie sich, wobei das Selen zu Selendioxyd verbrennt, während die Metalloxyde in mehr oder weniger reinem Zustande hinterbleiben. Es konnte demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass diese Verbindungen beim Erhitzen in einem Sauerstoff-Stickstoffdioxyd-Gasstrom noch viel leichter zersetzt würden als in einem Luftstrom, und dass auf diese Weise das Selen auch von den Metallen getrennt werden könne, die bei der Destillation im Chlorwasserstoffstrom leicht flüchtige Chloride bildeten.

Von den hier in Frage kommenden Metallen: Wismut, Quecksilber, Arsen, Antimon, Zinn und Eisen liefern Quecksilber, Arsen und Antimon zum Teil zersetzliche zum Teil leicht flüchtige Oxyde, sodass für sie eine Anwendung des NO_2-O_2-Verfahrens nicht in Betracht kam, während Wismut, Zinn und Eisen recht beständige und schwer flüchtige Sauerstoffverbindungen bilden.

Die zu den Versuchen benutzte Apparatur war die gleiche wie in dem vorhergehenden Selen-Tellur-Trennungsversuch. Zwischen Sauerstoff-Gasometer und Zersetzungs-

apparat befand sich ein Destillierkölbchen, das zu ungefähr ein Drittel seines Volumens mit konzentrierter Salpetersäure (1,4) gefüllt war. Mittels eines Tropftrichters, der auf das Kölbchen aufgesetzt war, konnte eine kleine für den Versuch ausreichende Menge wässriger Formaldehydlösung portionsweise zugegeben werden. Das Kölbchen selbst stand in einem mit Wasser gefüllten Becherglas, um die zwischen Formaldehyd und Salpetersäure eintretende lebhafte Reaktion etwas zu mässigen. Durch eine seitliche Ansatzröhre stand der NO_2-Entwickler mit dem Sauerstoffgasometer in direkter Verbindung, während die Gasableitungsröhre durch die Durchbohrung des den Zersetzungsapparat verschliessenden Gummistopfens ging und in den Zersetzungsapparat hineinragte. Durch einen Quetschhahn war es möglich, den NO_2-O_2-Gasstrom jeder Zeit in beliebiger Weise zu regulieren. Die unbequeme Darstellung des Stickstofftetroxyds aus arseniger Säure und Salpetersäure und anschliessender Oxydation des zum Teil neben Stickstofftetroxyd entstandenen N_2O_3 durch Sauerstoff zu N_2O_4, wie sie von Jannek und Meyer angegeben worden ist, konnte auf diese Weise umgangen werden.

Der erste Versuch bewirkte eine Trennung des Selens vom Kupfer. Das Kupferselenid, dargestellt durch Zusammenschmelzen von pulverförmigem Selen mit fein verteiltem frisch reduziertem Kupfer, wurde in dem NO_2-O_2-Gasstrom zuerst bis auf 150—200° erhitzt. Bei dieser Temperatur sublimiert der grösste Teil des sich bildenden Selendioxyds in die Vorlage über, während ein kleiner Teil wahrscheinlich als olivenfarbenes oder grünes Kupferselenit zurückbleibt. Temperatursteigerung auf 250° bis 260° bewirkt einen Zerfall des entstandenen Selenits in Selendioxyd, Kupferoxyd und Kupferoxydul. Letzteres wird durch die Oxydationswirkung des Gasgemisches in Kupferoxyd verwandelt, während elementares Kupfer, wie es bei der Zersetzung des Selenids sich bilden kann, gleichfalls in Kupferoxyd übergeht. Eine weitere Erhöhung der Temperatur bis zur schwachen Rotglut des Glases hat eine Oxydation und Verflüchtigung der bis 260° unverändert gebliebenen letzten Selenteilchen zur

Folge, sodass im Schiffchen ein aus reinem Kupferoxyd bestehender Rückstand hinterbleibt, der direkt gewogen werden kann. Ein nochmaliges Erhitzen im NO_2-O_2-Gasstrom bringt in der Mehrzahl der Fälle keine Gewichtsveränderung. Das Kupferoxyd besitzt eine schwarze oder tief rotbraune Farbe und ist in verdünnter Salpetersäure vollkommen löslich. Die Vorlageflüssigkeit kann nach Entfernung der Stickoxyde mit Hydrazinsulfat versetzt, das ausgeschiedene Selen abfiltriert und als solches gewogen werden.

Eine quantitative Trennung des Selens vom Wismut unter ähnlichen Versuchsbedingungen war bei Anwendung eines durch Zusammenschmelzen von Wismut und Selen künstlich gewonnenen Wismutselenids nicht möglich. Es gelingt nämlich nicht, ein von metallischem Wismut vollkommen freies Selenid darzustellen, da bei der Temperatur des schmelzenden Wismutselenids sich immer bedeutende Mengen Selen verflüchtigen, sodass das Selenid stets freies Wismut enthält, eine Erscheinung, auf die bereits Schneider[1]) ausführlich hingewiesen hat. Wird das auf diese Weise erhaltene Produkt der Einwirkung des oxydierenden Gasgemisches unterworfen, so wird das Selenid in Selendioxyd und Wismutoxyd verwandelt; hierbei sublimiert Selendioxyd grösstenteils über, während Wismutoxyd zurückbleibt. Dagegen verbrennt das im Selenid vorhandene freie metallische Wismut bei der Versuchstemperatur unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, sodass das Wismutoxyd sich in kleinen Mengen als gelber Rauch verflüchtigt und an kälteren Teilen des äusseren Verbrennungsrohres als gelber Beschlag ansetzt. Der Rückstand im Schiffchen war in zwei Fällen vollkommen selenfrei, sodass bei Anwendung eines wismutfreien oder natürlichen Selenids eine quantitative Trennung als nicht unmöglich erscheint.

Selen vom Zinn zu trennen, war mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da es nur selten gelingt, die letzten Anteile des Selendioxyds zu verflüchtigen; diese werden auch bei hohen Temperaturen von dem Zinndioxyd

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. 7. Aufl. Bd. 3, II, S. 985, Zeile 12; (Pogg. 94 (1855) 628).

festgehalten und sind an der stellenweise schwarzen oder dunkelbraunen Färbung des sonst rein weissen Zinndioxyds zu erkennen.

Sehr leicht dagegen verlief die Trennung des Selens vom Eisen. Beide Elemente lassen sich schon durch Zusammenreiben bei gewöhnlicher Temperatur zu Eisenselenid vereinigen, das beim Erhitzen im NO_2-O_2-Strom in Selendioxyd und Eisenoxyd zerfällt, wobei das Selendioxyd leicht übersublimiert. Eine Bildung von Eisenselenat, das wie alle übrigen Selenate recht beständig gegen hohe Temperaturen ist, war in diesem Falle nicht zu erwarten, da Selenide im günstigsten Falle zu Seleniten oxydiert werden, die bei höherer Temperatur vollkommen zerfallen. Der aus Eisenoxyd bestehende Rückstand konnte, wie Kupferoxyd, im Schiffchen selbst gewogen werden.

Das NO_2-O_2-Verfahren ist somit zur Analyse von Seleniden ebenso brauchbar, wie die Jannasche Sauerstoffmethode zum Aufschluss von Sulfiden, und kann hauptsächlich in solchen Fällen Anwendung finden, in denen der Aufschluss mit Salzsäuregas infolge der Bildung leicht flüchtiger Metallchloride wie z. B. beim Eisen nicht durchgeführt werden kann.

Das Verhalten des Selen- und Tellurdioxyds sowie des freien Selens im Thionylchlorid-Kohlendioxydstrom.

An Stelle von Chlorwasserstoff- oder Clorgas ist von Lenher und North,[1]) Matignon und Bourion[2]) u. a. Schwefelchlorür oder Thionylchlorid als Chlorierungsmittel verwendet worden. Da beim Erhitzen im Salzsäurestrom Selendioxyd und Tellurdioxyd sich leicht hatten verflüchtigen lassen, so war auch die Möglichkeit, durch Verflüchtigung dieser Verbindungen in Dämpfen von Thionylchlorid Trennungen von anderen Elementen zu erreichen, keineswegs von der Hand zu weisen.

[1]) J. Am. Chem. Soc. 29 (1907) 33; C. B. 1907, I, S. 928.
[2]) Compt. rend. 138, 631; C. B. 1904, I, S. 1056;
Compt. rend. 138, 760; C. B. 1904, I, S. 1191.

Bereits Lenher und North[1]) hatten Versuche angestellt, Selen und Selendioxyd in einem Schiffchen in Strömen von Thionylchlorid zu erhitzen und erhielten dabei je nach den Versuchsbedingungen Produkte von bestimmter Zusammensetzung. Aus ihren Angaben war zu entnehmen, dass diese Versuche lediglich den Zweck einer rein präparativen Darstellung der Selenchloride verfolgten. Vor Lenher und North hatte schon Prinz,[2]) wohl als erster, Thionylchlorid auf Selen einwirken lassen, mit der Absicht, durch diese Untersuchungen festzustellen, ob sich Thionylchlorid bei den gewählten Bedingungen wie ein Gemenge von Schwefeltetrachlorid und Schwefeldioxyd verhalte.

Eine Wiederholung der Lenher'schen Versuche zeigte, dass sich unter Benutzung der für die vorhergehenden Versuche verwandten Apparatur sehr gut eine gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Selens daraus herleiten liess.

Das bei der Bromstrom-Methode benutzte Waschfläschchen wurde etwa zur Hälfte mit Thionylchlorid gefüllt und in einem Becherglas mit Wasser auf die zur Vergasung des Thionylchlorids notwendige Temperatur (etwa 60—70° C) gebracht. Ein das Waschfläschchen passierender gut getrockneter Kohlendioxydstrom führte das Thionylchlorid über die Substanz. Das äussere Verbrennungsrohr des Zersetzungsapparates stand unmittelbar mit der Trockenvorrichtung und dem Kohlendioxydentwickler in Verbindung. Als Vorlageflüssigkeit wurde verdünnte Salpetersäure verwandt, um eine vorzeitige oder zu erhebliche Selenabscheidung durch Reduktion der aus dem sublimierten Selentetrachlorid entstehenden selenigen Säure zu verhüten. Als letzte Vorlage diente ein mit starker Natronlauge gefüllter Erlenmeyer, um die bei der Reaktion als Nebenprodukte entstandenen Gase wie Salzsäure, Schwefeldioxyd und Chlor möglichst vollständig zu absorbieren.

Die Einwirkung des gasförmigen Thionylchlorids auf das von Salpetersäure vollkommen befreite Selendioxyd

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 43 dieser Arbeit.
[2]) Ann 223, S. 371.

erfogte schon in der Kälte unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Bildung einer anfänglich gelblich dann bräunlich gefärbten Flüssigkeit, die ihrem Aussehen und Verhalten nach vielleicht als Selenylchlorid angesprochen werden konnte. Der Übergang des Selendioxyds in Selenylchlorid würde der Reaktionsgleichung entsprechend verlaufen:

I. $SeO_2 + SOCl_2 = SeOCl_2 + SO_2$ (1. Phase).

Bei fortgesetzter Einwirkung des Thionylchlorids auf die im Schiffchen befindliche Flüssigkeit färbte sich diese stellenweise rein weiss, was auf einen Übergang in Selentetrachlorid schliessen liess, im Sinne der Reaktionsgleichung:

II. $SeOCl_2 + SOCl_2 = SeCl_4 + SO_2$ (2. Phase).

Bei nun einsetzender allmählicher Temperatursteigerung erfolgte bereits bei 110—125° C schwache Dampfbildung und Sublimation rein weissen Selentetrachlorids sowie eine vollkommene Umwandlung des Schiffcheninhaltes in ebenfalls weisses kristallinisches Tetrachlorid. Bei weiterem Temperaturanstieg setzte eine lebhaftere Verflüchtigung des Selentetrachlorids in Form gelber Dämpfe ein, die sich an nicht erwärmten Stellen des äusseren Verbrennungsrohres als schneeweisse Masse absetzten. Die zur völligen Verflüchtigung des Selens als $SeCl_4$ notwendige Maximaltemperatur betrug 200° C. Eine Zersetzung des Selentetrachlorids in Selenchlorür und Chlor ist bei diesen Temperaturen nicht zu befürchten, da eine Dissoziation erst gegen 270—280°, eintritt. Desgleichen ist das beim Zerfall des Thionylchlorids als Nebenprodukt entstandene Schwefeldioxyd bei der erreichten Temperatur ohne Einfluss auf $SeCl_4$.

Da das Thionylchlorid und auch die entstehenden Einwirkungsprodukte durch Feuchtigkeit im Sinne der nachstehenden Gleichungen leicht zersetzt werden, so musste dafür gesorgt werden, dass die Reaktion in einer trockenen Atmosphäre vor sich ging, denn:

$$SOCl_2 + H_2O = 2\ HCl + SO_2$$
$$SeCl_4 + 2\ H_2O = 4\ HCl + SeO_2$$
$$SeOCl_2 + H_2O = 2\ HCl + SeO_2.$$

An Stelle eines Luft- oder Sauerstoffstromes musste ein indifferenter Gasstrom verwendet werden, da die entstehenden Produkte bei höherer Temperatur zum Teil der Oxydation unterworfen sind.

Das in die Vorlage übergegangene Selentetrachlorid zerfällt dort unter schwachem Aufbrausen in selenige Säure und Salzsäure entsprechend der Gleichung:

$$SeCl_4 + 2\ H_2O = SeO_2 + 4\ HCl.$$

Die Bestimmung des Selens in der Vorlageflüssigkeit erfolgte genau in derselben Weise wie bei der Analyse des Selendioxyds im Salzsäurestrom. Durch Erwärmen der Flüssigkeit und Zusatz kleiner Mengen konzentrierter Salpetersäure wird das in der Lösung befindliche Schwefeldioxyd teils ausgetrieben teils zu Schwefelsäure oxydiert. Nach dem Abfiltrieren etwa ausgeschiedenen und zusammengeballten Schwefels konnte die Reduktion mit Hydrazinsulfat in der üblichen Weise vor sich gehen. Eine Reduktion unter Kochen am Rückflusskühler ist nicht unbedingt notwendig, wenn man das die Selenlösung enthaltende Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt und auf etwa 90° C erwärmt.

Bromwasser, das zuerst als Absorptionsmittel diente, erwies sich als unzweckmässig, da das Brom vor der Reduktion völlig verdampft werden musste, wobei sich Selensäure bildete. Diese verlangt aber grössere Mengen von Hydrazinsulfat zur völligen Reduktion als selenige Säure und verlängert die Dauer der Bestimmung. Ein im Schiffchen verbliebener Rückstand bestand nur aus reinem Schwefel, der durch einen Zerfall des Thionylchlorids entstanden war.

Die bei der Einwirkung des Thionylchlorids auf Selendioxyd erhaltenen Resultate gaben den Anlass auch das elementare Selen auf sein Verhalten im Thionylchloridstrom zu prüfen. Hierbei stellte sich heraus, dass das Selen bis gegen 90° zunächst vollkommen indifferent bleibt. Erst bei 100° erfolgte ein allmählicher Angriff des Thionylchlorids unter Bildung weissen Selentetrachlorids, das mit braunrotem Selenchlorür verunreinigt war. Bei 150° schmiltzt das Selen und geht bis 300° in Form

rotbrauner Tröpfchen in die Vorlage über. Die eigentliche Einwirkung des Thionylchlorids beginnt bei 280°, einer Temperatur, bei der ein Zerfall des Thionylchlorids in Schwefelchlorür, Chlor, und Schwefeldioxyd noch nicht zu erwarten ist. Ein ausreichend langes Erhitzen bei 300° führte zu einer völligen Verflüchtigung des Selens.

Die Umsetzung vollzieht sich wahrscheinlich in der Weise, dass aus dem Selen und dem Thionylchlorid primär Selentetrachlorid entsteht, was mit einer Beobachtung von Lenher[1]) übereinstimmt. Da aber bei Temperaturen von etwa 288° das Selentetrachlorid bereits zur Hälfte in Schwefelchlorür und Chlor zerfällt, so bilden sich auch beträchtliche Mengen von Schwefelchlorür, die sich an den weniger heissen ausserhalb des Heizraumes liegenden Stellen des Rohres abscheiden. Das zum Teil in der Vorlage befindliche Selenchlorür zersetzt sich langsam unter beträchtlicher Selenabscheidung.

Es gelang so in drei Fällen geringe Quantitäten elementaren Selens bei der Temperatur von 300° im Verlaufe von einer bis 1½ Stunden vollkommen zu verflüchtigen. Da Selen jedoch in den wenigsten Fällen in elementarer Form vorliegt, und das Verfahren gegenüber dem vorigen nicht nur höhere Temperaturen, sondern auch bedeutend mehr Zeit beansprucht, so dürfte es für die Praxis nur wenig verwendbar sein.

Ein dem Selendioxyd analoges Verhalten zeigt das Tellurdioxyd in einem Strome von Thionylchloriddampf. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt zunächst keine sichtbare Veränderung ein; Temperatursteigerung auf 80 bis 90° bewirkt eine schwache Rosafärbung des Oxyds, die bei 130—140° in eine dunkelrote übergeht. Der Grund für den Farbwechsel des weissen Oxyds ist nicht ganz sicher anzugeben, wahrscheinlich aber beruht er auf einer Chlorür- und Chloridbildung, da Tellurdichlorid und Tellurtetrachlorid, im geeigneten Verhältnis zusammengebracht, eine derartige Färbung zeigen. Bereits bei

[1]) J. Am. Chem. Soc. 29 (1907), 33; C. B. 1907, I, S. 928.

160° beginnt eine geringe Verflüchtigung weissen Tetrachlorids, das bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 300° unter lebhafter Sublimation sich als weisses Kristallpulver im Knie des äusseren Verbrennungsrohres absetzt. Bei etwa 350° gehen auch die letzten Anteile des Tetrachlorids in die Vorlagen über. Die salzsäure-Vorlageflüssigkeit zeigt infolge einer Reduktion der tellurigen Säure durch das Schwefeldioxyd (aus dem Thionylchlorid) zu schwarzem Tellur starke Trübung, die beim Erwärmen nicht verschwindet. Das Schiffchen enthält bei Verwendung ganz reinen Tellurdioxyds keinen Rückstand.

Die Verflüchtigung des Tellurdioxyds verläuft also unter diesen Bedingungen quantitativ, und stehen die hierbei gemachten Beobachtungen mit denen von Lenher und Hill[1]) in guter Uebereinstimmung. Nach ihren Angaben bildet sich aus Tellurdioxyd und Thionylchlorid wie auch aus elementarem Tellur und Thionylchlorid das Tellurtetrachlorid, wenn Thionylchlorid im Überschuss, Tellurdichlorid, wenn Tellur oder Tellurdioxyd im Überschuss vorhanden sind.

Elementares Tellur lässt sich nach Lenher ebenso wie Selen im Thionylchloridstrom verflüchtigen. Da aber auch hier eine auf dieses Verhalten gegründete Analysenmethode wenig praktisch wäre, so wurde von der Ausarbeitung einer genauen Vorschrift für eine Tellurbestimmung auf diesem Wege abgesehen.

Das Verhalten der Oxyde der Elemente der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe sowie der Elemente Aluminium, Eisen, Arsen beim Erhitzen im Thionylchloridstrom.

Nachdem die Einwirkung des Chlorids der schwefligen Säure auf Selendioxyd, Tellurdioxyd und elementares Selen den erwarteten Verlauf genommen hatte, wurde die Chlorierung durch dieses Reagens auch bei verschiedenen anderen Elementen und Verbindungen durchgeführt.

[1]) J. Am. Chem. Soc. 30. S. (737—41) ; C. B, 1908, II. 1 S. 666.

Prüfungen des Verhaltens von Metallen gegenüber Thionylchlorid waren schon von Heumann und Köchlin[1]) sowie Fromm und J. de Seixas Palma[2]) unternommen worden. Diese liessen flüssiges Thionylchlorid auf Antimon oder Zink in der Kälte einwirken und erhielten einmal ein Gemisch von Antimontrichlorid und -trisulfid, das andere Mal ein solches von Zinkchlorid und Schwefel. H. B. North[3]) untersuchte das Verhalten metallischen Quecksilbers und Mercurioxyds in der Weise, dass er Thionylchlorid entweder in der Kälte oder bei höherer Temperatur (150—160°) im flüssigen Zustande auf die Substanzen, die sich in einem starkwandigen Rohre befanden, einwirken liess. Untersuchungen von Darzens und Bourion[4]) über das Verhalten des Chromoxyds gegen Thionylchlorid ergaben, dass das Oxyd unterhalb 400° angegriffen und oberhalb dieser Temperatur vollständig in Chlorid umgewandelt wurde. H. B. North und A. M. Hagemann[5]) erweiterten diese Angaben dadurch, dass sie eine grössere Anzahl von Metallen und Metalloxyden der Einwirkung des flüssigen Thionylchlorids im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur unterwarfen, wobei sie recht verschiedene Ergebnisse in dem chemischen Verhalten dieser Substanzen erhielten.

Bei allen diesen Untersuchungen war das Thionylchlorid stets in flüssiger Form angewandt und die Substanzen der Einwirkung des Thionylchlorids in einem starkwandigen Rohre entweder in der Kälte oder im geschlossenen Rohre bei 150° bis 200° überlassen worden, wobei sich je nach den Versuchsbedingungen die verschiedenartigsten Reaktionsprodukte ergeben hatten. Eine analytische Verwendung des Schwefligsäure-Chlorids namentlich in dampfförmigem Zustande, wie es bei den Bestimmungen von Selen und Tellur benutzt worden war, ist aber noch nicht versucht worden; desgleichen ist auch kein Hinweis auf die Brauchbarkeit des Thionylchlorids für die Analyse in der einschlägigen Literatur zu finden.

[1]) B. 16 (1883), S. 1625.
[2]) B. 39 (1906), S. 3317.
[3]) C. B. 1910, I, S. 805.
[4]) C. B. 1911, II., S. 1201.
[5]) C. B. 1912, II, S. 1091; C. B. 1913, I, 2, S. 2088.

Da bei den analytischen Untersuchungen sehr häufig Temperaturen über 400° zur Zersetzung und Umwandlung der Substanzen erforderlich waren, Temperaturen, bei denen nach Angaben von Heumann und Köchlin[1]) das Thionylchlorid in Schwefelchlorür, Chlor und Schwefeldioxyd zerfällt, so mussten mit Rücksicht auf diese Zerfallsprodukte die von Matignon und Bourion[2]) empfohlene Methode zur Darstellung wasserfreier Chloride, sowie das von Roy D. Hall[3]) angegebene Verfahren zum Aufschluss mit Schwefelchlorür zum Vergleich herangezogen werden.

Matignon und Bourion's Verfahren bestand darin, dass sie einen mit Schwefelchlorürdämpfen beladenen Chlorstrom über das erhitzte Oxyd leiteten. Hierbei lieferte beispielsweise Tonerde zwischen 350—400° das Doppelchlorid Al_2Cl_6. SCl_4. Chrom- und Eisensesquioxyd gingen bereits unterhalb Rotglut rasch und vollständig in Chloride über, desgleichen Nickel- und Kobaltoxyd bei etwa 400°. Auch Zink-, Mangan- und Zinnoxyde liessen sich leicht in Chloride umwandeln, wenn man ein vorzeitiges Schmelzen der Massen vermied. Die chlorierende Wirkung des Gasgemisches liess sich in manchen Fällen auch sehr gut bei quantitativen Analysen, z. B. zur Trennung des Bariumsulfats von Eisen- und Chromoxyd anwenden. Das von Roy v. D. Hall benutzte Schwefelchlorür konnte gleichfalls zur Darstellung von Chloriden verwendet werden und dazu dienen, Elemente, die flüchtige Chloride bilden, von solchen zu trennen, deren Chloride nicht flüchtig sind.

Das Chlorid der schwefligen Säure besitzt die gleichen chlorierenden Eigenschaften wie das Schwefelchlorür und verhält sich infolge seines Zerfalls in Schwefelchlorür, Chlor und Schwefeldioxyd ähnlich wie das von Matignon und Bourion angegebene Gasgemisch. Da aber das leicht siedende Thionylchlorid durch einen Kohlendioxydstrom bequem über die Substanz geführt werden kann, so ist es dem Gemisch aus Schwefelchlorür und dem umständ-

[1]) B. 16 (1883), S. 1625.
[2]) Vgl. Anm. 2. S. 43 dieser Arbeit.
[3]) C. B. 1904, II, S. 1693; J. Am. Chem. Soc. 26, 1235.

licher zu bereitenden Chlor bei weitem überlegen. Ausserdem kommen die Zerfallsprodukte Schwefelchlorür und Chlor, die bei höherer Temperatur entstehen, gleich in statu nascendi zur Wirkung, können also weit grössere Reaktionsfähigkeit entfalten als das aus molekularem Schwefelchlorür und Chlor bestehende Gasgemisch. Dazu kommt noch, dass die reduzierende Wirkung des Schwefels die Chlorierung von Oxyden, deren Sauerstoff zuerst weggenommen wird, erleichtern kann, sodass das Thionylchlorid mit Recht als ein ausgezeichnetes Chlorierungsmittel angesehen werden kann. In der Kälte ist die chlorierende Wirkung wesentlich geringer, und sie dürfte so zu erklären sein, dass das Thionylchlorid sein Chlor gegen den Sauerstoff von leicht zersetzlichen Oxyden austauscht unter gleichzeitiger Chlorid- und Schwefeldioxydbildung.

Dem entsprechend zeigten Aluminium-, Chrom- und Zinndioxyd beim Erhitzen im Dampf des Thionylchlorids bis etwa 350° nicht die geringste Veränderung. Bei etwa 400—450° konnte eine geringe Einwirkung festgestellt werden, die sich beim Aluminium und Zinn in einer Verflüchtigung der entstandenen Halogenderivate, beim Chrom in einer teilweisen Umwandlung des Oxyds in Chromchlorid zu erkennen gab. Das gasförmige unzersetzte Thionylchlorid ist also auf die Oxyde dieser Elemente ohne Einwirkung, während nach dem Eintreten des Zerfalls die Zersetzungsprodukte in Reaktion treten. Bei genügend langem Erhitzen auf 450° kann daher unter Umständen eine vollkommene Chlorierung und Verflüchtigung des Aluminiums und Zinns eintreten, gerade so wie sich die Umwandlung der Oxyde des Aluminiums, Chroms und Zinns bei Matignon und Bourion in einem Gasstrom von Schwefelchlorür und Chlor bei etwa 400° vollzog.

Schwach geglühtes Ferrioxyd bildet im Dampf des Thionylchlorids Ferrichlorid, in einzelnen Fällen auch geringe Mengen von Ferrochlorid. Die Reaktion zwischen Eisenoxyd und dem Schwefligsäurechlorid beginnt bei etwa 250—280° und ist mit einer erheblichen Sublimation des entstandenen Eisenchlorids verbunden, das sich an

kälteren Teilen der Röhre in schwarz-grünen metallisch glänzenden Kriställchen absetzt. Da Ferrichlorid bereits bei der Sublimationstemperatur zur Abspaltung von Halogen neigt, so ist ein Überschreiten der Temperaturgrenze von 280° zu vermeiden; auch kann man einem Übergang des Eisenchlorids in das Salz des zweiwertigen Eisens dadurch wirksam entgegentreten, dass man die Sublimation in einer halogenreichen Atmosphäre vornimmt. Ein Überschuss des Chlorierungsmittels ist in keinem Falle schädlich, er veranlasst sogar einen Übergang etwa gebildeten Ferrosalzes in Ferrisalz, da nach den Ergebnissen von North und Hagemann ein Chlorid oder Oxyd der niederen Reihe mit einem Überschuss von Thionylchlorid versetzt in das Chlorid der höheren Oxydationsstufe übergeht. Hiernach scheint das Reagens also nicht nur als Chlorierungsmittel sondern auch als Oxydationsmittel zu wirken. — Während bei den Oxyden des Aluminiums, Chroms und Zinns die Zerfallsprodukte des Thionylchlorids ihre Wirksamkeit entfalteten, wirkte hier das Thionylchlorid als solches, indem der Sauerstoff des leichter zersetzlichen Eisenoxyds gegen das Halogen des Chlorierungsmittels ausgetauscht wurde. Eine Reduktion des Ferrioxyds durch das bei der Reaktion als Nebenprodukt entstandene Schwefeldioxyd war nicht zu erwarten.

Das ungleiche Verhalten des Aluminium- und Eisenoxyds gegen Thionylchlorid bei 250—280° gab Veranlassung, eine Trennung des Eisens vom Aluminium auf diesem Wege zu versuchen. Die bei diesen Trennungen erhaltenen Analysenresultate zeigten, dass bei kleineren Eisenoxydmengen neben viel Aluminiumoxyd eine quantitative Durchführung der Versuche sehr wohl möglich ist, wenn man das Erhitzen bei 280—300° genügend lange vornimmt und die angegebene Temperatur nicht überschreitet. Eine Erhöhung der Temperatur hat zwar eine weitere Chlorierung des Eisenoxyds zur Folge, jedoch entstehen hierbei nachweisbare Mengen von Ferrochlorid, die sich bei 250—280° nicht verflüchtigen. Eine Trennung des Aluminiumoxyds vom Ferrochlorid ist erst bei noch höheren Temperaturen möglich, jedoch setzt hier nach

dem beim Aluminiumoxyd Gesagten eine Reaktion zwischen dem Oxyd des Aluminiums und den Zerfallsprodukten des Thionylchlorids ein, sodass ein Gemisch von Aluminiumchlorid und Ferrochlorid sublimieren und die Bestimmung des Eisens unmöglich machen würde. Auch gelingt es, bei einem Gemisch von viel Eisenoxyd neben wenig Aluminiumoxyd nicht immer, das Eisen quantitativ vom Aluminium zu trennen, da hierzu meist mehrstündiges Erhitzen auf 280—300° und eine erhebliche Quantität von Thionylchlorid erforderlich sind.

Immerhin dürfte dieses Trennungsverfahren bei genauem Einhalten der Versuchsbedingungen weit besser zum Ziele führen, als die von Cooke[1]) und Borck[2]) empfohlene Arbeitsweise. Nach Cooke erfolgt die Trennung der beiden Metalle durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom nach vorausgegangener Reduktion des Eisenoxyds im Wasserstoffstrom. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate lassen häufig zu wünschen übrig, da es nicht immer gelingt, das Eisen quantitativ als Chlorid vom Aluminiumoxyd zu trennen. Stets bilden sich hierbei grössere oder kleinere Mengen von schwerer flüchtigem Eisenchlorür, welches seine Entstehung dem Umstande verdankt, dass der neben dem Halogenid gebildete Wasserstoff dafür sorgt, dass die niedere Oxydationsstufe zum Teil innegehalten wird. Die Methode von Borck führt in manchen Fällen gleichfalls zur Bildung des schwerer flüchtigen Ferrochlorids, da neben der Sublimation des Ferrichlorids infolge der beträchtlichen Temperaturen eine Halogenabspaltung eintritt.

Die Oxyde des Nickels und Kobalts sind sich in ihrem Verhalten gegen Thionylchloriddampf sehr ähnlich. Die Einwirkung des Chlorids beginnt erst bei höheren Temperaturen, wo es in Gestalt seiner Zerfallsprodukte seine chlorierende Wirkung entfaltet. Die hinterbliebenen Produkte von hellgelbem Nickel- und blassblauem Kobaltchlorid lösen sich in kaltem Wasser mit grüner oder rosaroter Farbe auf, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 226.
[2]) „ „ „ „ 51, (1912), 673.

Da Nickel- und Kobaltoxyd in Wasser unlöslich sind, so ist nach diesem Verhalten die Umwandlung in Chlorid vollständig gewesen. Bei Rotglut liefern beide Chloride im Thionylchloridstrom ein geringfügiges Sublimat.

Reines Zinkoxyd tritt bereits bei relativ niedrigen Temperaturen — etwa 150—200° — in Reaktion. Hierbei schmilzt das Oxyd und bildet eine farblose Flüssigkeit, die beim stärkeren Erhitzen in eine gelblich gefärbte beim Erkalten fest werdende Masse verwandelt wird. Das erhaltene porzellanartige Produkt ist bei 260° nicht flüchtig; es löst sich unter teilweiser Zersetzung in Wasser, die wässrige Lösung zeigt die Reaktionen des Zinkchlorids. Eine bei der Behandlung des Chlorierungsproduktes mit Wasser auftretende hydroxydartige Fällung ist auf eine Hydrolyse des Chlorids zurückzuführen, da sie bei Zusatz von Säure verschwindet. In einem Schwefelchlorür-Chlorstrome geht Zinkoxyd erst bei starkem Erhitzen in Zinkchlorid über.

Ganz ähnlich wie das Zinkoxyd verhält sich das Dioxyd des Mangans in einem Dampfstrom von Thionylchlorid. Auch hier beginnt die Umsetzung bereits bei niedriger Temperatur; das braune Oxyd wechselt bei der Chlorierung die Farbe von braun nach rosenrot oder hinterlässt bei etwas stärkerem Erhitzen eine reinweisse Masse, die sich in Wasser fast rückstandslos auflöst und auf Zusatz von Ammoniak eine Fällung von weissem Manganohydroxyd gibt. Die Umwandlung in Manganchlorid vollzieht sich nach der Gleichung:

$$Mn\,O_2 + 2\,SOCl_2 = MnCl_2 + 2\,SO_2 + Cl_2,$$

wenn sie in Gegenwart überschüssigen Thionylchlorids vor sich geht, reagieren aber die beiden Stoffe im molekularen Verhältnis, so ist nach North und Hagemann[1]) auch die Bildung von Mangansulfat zu erwarten, nach:

$$2\,MnO_2 + 2\,SOCl_2 = MnCl_2 + MnSO_4 + SO_2Cl_2.$$

Ein Entstehen niederer Oxyde des Mangans wie Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 ist beim Erhitzen auf etwa 200° nur in ganz geringem Maße zu erwarten; ausserdem setzen sich derartige Oxyde bei höheren Temperaturen mit Thionyl-

[1]) B. B. 1913, II, 1, S. 16.

chlorid gleichfalls in Chloride um. Die Umsetzung des Oxyds Mn_3O_4 verläuft ungleich schwieriger als die des Mangandioxyds, sodass man nach Möglichkeit ein vorzeitiges Schmelzen des Dioxyds im Dampf des Thionylchlorids vermeidet, da sonst ein durch Mn_3O_4 stark verunreinigtes Manganchlorid resultiert. Das Manganchlorid schmilzt bei etwa Rotglut und erstarrt beim Erkalten wieder kristallinisch; es ist bis etwa 400—450° im Thionylchloridstrom vollkommen unflüchtig, bei Rotglut treten jedoch namentlich bei längerem Erhitzen merkliche Verluste ein.

Von den freien Metallen der Schwefelammoniumgruppe wurden nur Eisen und Aluminium auf ihr Verhalten gegen Thionylchlorid näher untersucht, da sie infolge ihres häufigeren Vorkommens besonderes Interesse beanspruchten.

Fein verteiltes Eisen, wie es bei der Reduktion der Oxyde im Wasserstoffstrom entsteht, zeigte zunächst in der Kälte keine bemerkbare Veränderung. Die Einwirkung vollzieht sich erst bei höherer Temperatur — etwa bei 280—300° — und gibt sich durch die Bildung leicht sublimierenden grün schwarzen Eisenchlorids zu erkennen. Sie verläuft im Gegensatz zu der Bildung des Chlorids aus Eisenoxyd und Thionylchlorid erheblich schwieriger und ist nur bei längerem Erhitzen auf 300° vollkommen. Von besonderer Wichtigkeit ist, dass die Verflüchtigung in Gegenwart ausreichender Mengen dampfförmigen Thionylchlorids vor sich geht, da sonst nach:

$$3\ Fe + 2\ SOCl_2 = 2\ FeCl_2 + FeS + SO_2$$

Ferrochlorid und Eisensulfür[1]) entsteht. Zwar wird nach North und Conover auch das Eisensulfür bei 150—200° zersetzt, jedoch verursacht die restlose Verflüchtigung des nebenher entstandenen Eisenchlorürs bedeutende Schwierigkeiten.

Unterwirft man das Aluminium in gleicher Weise der Einwirkung des Thionylchloriddampfes, so bleibt es wie das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur zunächst unverändert. Steigert man die Temperatur allmählich, so er-

[1]) C. B. 1916, I, S. 358.

folgt gegen 350—400° eine lebhafte Reaktion unter Bildung dichter weisser Nebel von sublimierendem Aluminiumchlorid, die sich im äusseren Verbrennungsrohr zum Teil zu festem Aluminiumchlorid verdichten. Infolge einer Verunreinigung des Aluminiums mit Eisen besitzt das Chlorid des Aluminiums eine gelbliche, stellenweise grünliche Färbung, die auf eine Beimengung mitsublimierten Ferrichlorids zurückzuführen ist. Der Rückstand im Schiffchen besteht nach Beendigung des Versuchs, d. h. nach vollständiger Verflüchtigung der letzten Aluminiumchloridanteile, aus schwarzem amorphen Kohlenstoff, der eine geringe Beimengung von Siliziumdioxyd enthält.

Die Umwandlung des metallischen Aluminiums ist demnach bei der Temperatur von 350—400° vollkommen: das Metall lässt sich auf diese Weise von seinen Verunreinigungen wie Kohlenstoff und Siliziumdioxyd nicht aber von Eisen trennen.

Eine Bestimmung des Eisengehaltes wäre nur auf dem Wege möglich, dass der eigentlichen Umsetzung im Thionylchloridstrom eine Auflösung in verdünnter Salpetersäure und Überführung der erhaltenen Nitrate in ihre Oxyde durch schwaches Glühen vorausging. In diesem Falle würden die geringen Beimengungen von Eisen nach den obigen Angaben ohne Schwierigkeiten von dem Aluminiumoxyd zu trennen sein.

Bei den Versuchen mit Thionylchlorid ist hier wie auch in allen anderen Fällen völlige Trockenheit sämtlicher Teile der Apparatur eine unerlässliche Bedingung, da nur durch sie ein Gelingen und ein quantitativer Verlauf der Analyse gewährleistet werden.

Von den Hydroxyden der Elemente der Schwefelammoniumgruppe wurden die des Aluminiums, Chroms und Eisens in analoger Weise auf ihr Verhalten geprüft. Hierbei ergab sich, dass Aluminiumhydroxyd wie sein aus ihm durch Entwässern entstehendes Oxyd von Thionylchlorid nicht im geringsten verändert wurden. Wahrscheinlich bewirkt der Wassergehalt primär eine Zersetzung des Schwefligsäurechlorids in Salzsäure und Schwefeldioxyd, während das zurückbleibende Aluminiumoxyd sowohl gegen Salzsäure wie auch gegen Thionylchlorid indifferent bleibt.

Ein gänzlich anderes Verhalten zeigten die Hydroxyde des Chroms und Eisens. Bei diesen beginnt die Reaktion bereits bei gewöhnlicher Temperatur. In Berührung mit Thionylchlorid liefern beide unter schwachem Aufbrausen eine dunkelbraune bzw. dunkelgrüne Flüssigkeit, die nach genügend langem Einwirken des Thionylchlorids und anschliessendem Erhitzen bereits bei 50° die Bildung grünschwarzer Kriställchen von Ferrichlorid oder solcher von violettem Chromchlorid erkennen lässt. Bei weiterem Temperaturanstieg beginnt Ferrichlorid bei etwa 130° zu sublimieren, während Chromchlorid bei dieser Temperatur als hellviolettes wasserfreies Salz zurückbleibt. Die Verflüchtigung des Ferrichlorids ist bei etwa 220° vollendet: der aus Chromchlorid bestehende Rückstand ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

In gleicher Weise wurde das Verhalten dampfförmigen Thionylchlorids auch gegen die Oxyde der Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe geprüft.

Eine Umsetzung und Chlorierung beginnt beim Quecksilber- und Arsentrioxyd bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Das gelbe Quecksilberoxyd färbt sich hierbei rein weiss, während Arsentrioxyd eine destillierbare Flüssigkeit ergibt. Temperaturerhöhung auf etwa 100° bewirkt in beiden Fällen eine teilweise Verflüchtigung der entstandenen Chloride, die beim Arsentrichlorid bereits bei 125° vollendet ist, während die eigentliche Sublimation des Quecksilberchlorids erst bei 150—180° vor sich geht. Im letzten Falle hinterbleibt im Schiffchen ein weisser kaum wägbarer Rückstand, der als Oxychlorid des Quecksilbers angesprochen wurde. Seine Identität war jedoch nicht festzustellen, da seine Mengen zu einer Analyse kaum ausreichten. Nach North entsteht bei der Umwandlung des Quecksilberoxyds durch flüssiges Thionylchlorid ein Gemisch von Quecksilberchlorid und -chlorür. Im Dampf des Thionylchlorids ist jedoch eine Bildung des Quecksilberchlorürs nicht zu erwarten, da die Sublimation in halogenreicher Atmosphäre erfolgt, und primär entstandenes Quecksilberchlorür ohne weiteres in Chlorid übergehen würde. Ausserdem hat Quecksilberchlorür ähnlich wie die Halogenide des Goldes und

Kupfers die Tendenz, bei Temperatursteigerung zu dissoziieren, nach:

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg,$$

sodass auch hier wieder das Quecksilberchlorid als Endprodukt resultiert.

Gelegentlich der Untersuchungen des Arsentrioxyds auf sein Verhalten im Dampf des Thionylchlorids wurde auch metallisches schwarzes Arsen der Einwirkung dieses Chlorierungsmittels unterworfen. In der Kälte erfolgte nicht die geringste Veränderung; allmähliche Temperatursteigerung auf 130—150° bewirkte eine Chlorierung dieses Elementes, indem es zu einer dunkelrot-braunen Flüssigkeit zusammenschmolz, die sich bei weiterem Ansteigen der Temperatur in weissen Dämpfen von Arsentrichlorid verflüchtigte und an kälteren Teilen des äusseren Verbrennungsrohres in farblosen öligen Tröpfchen kondensierte. Die Natur des primär entstehenden rotbraunen Reaktionsproduktes ist nicht sicher aufgeklärt. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Gemisch von Arsentrichlorid und Arsentrisulfid, da metallisches Antimon mit Thionylchlorid nach Heumann und Köchlin[1]) in ähnlicher Weise reagiert gemäss der Gleichung:

$$3\ Sb_2 + 6\ SOCl_2 = 4\ SbCl_3 + Sb_2S_3 + 3\ SO_2$$

Die rotbraune ölige Flüssigkeit einer Auflösung von geschmolzenem Arsentrisulfid in Arsentrichlorid wird bei der Destillation zunächst sämtliches Arsentrichlorid abgeben, sodass das Trisulfid zurückbleibt. Dieses reagiert dann nach Angaben von North und Conover[2]) und nach eigenen Beobachtungen mit Thionylchlorid unter Chloridbildung nach der Gleichung:

$$As_2S_3 + 4\ SOCl_2 = 2\ AsCl_3 + S_2Cl_2 + 2\ SO_2 + 3\ S.$$

Bei der Umsetzung entstandenes Schwefelchlorür wirkt auf weiteres Arsentrisulfid gleichfalls unter Arsentrichloridbildung ein nach:

$$As_2S_3 + 3\ S_2Cl_2 = 2\ AsCl_3 + 9\ S^3),$$

sodass auf diese Weise sämtliches Arsentrisulfid quanti-

[1]) B. 16, S. 1625.
[2]) C. B. 1916, I, S. 358.
[3]) Baudrimont (Compt. rend. 64 (1867) 368).

tativ in Chlorid umgewandelt wird, während im Schiffchen ein aus Schwefel bestehender Rückstand hinterbleibt.

Ob das Schwefeldioxyd[1]) als Zersetzungsprodukt des Thionylchlorids sich in gleicher Weise an der Reaktion beteiligt und mit dem metallischen Arsen Arsentrioxyd und Arsentrisulfid liefert, bleibt dahingestellt.

Die Verflüchtigung des Arsens im Thionylchloriddampf verläuft quantitativ, seine Bestimmung in der Vorlageflüssigkeit erfolgt nach dem Kochen am Rückflusskühler und Abfiltrieren ausgeschiedenen Schwefels als Arsentrisulfid.

Bei den Versuchen mit Kupfer- und Cadmiumoxyd zeigte sich, dass diese Oxyde sich gegen Thionylchloriddampf völlig gleich verhalten. In der Kälte wurde Cuprioxyd nur ganz wenig verändert, Cadmiumoxyd überhaupt nicht. Bei 200—250° beginnt die Einwirkung des Schwefligsäurechlorids, indem sich das tiefschwarze Kupferoxyd in das hellbraune wasserfreie Cuprichlorid, Cadmiumoxyd von ursprünglich rotbrauner Farbe in das fast weissschimmernde Cadmiumchlorid verwandelt. Beide Halogenide sind in Wasser vollkommen löslich und geben auf Zusatz von Silbernitrat, Ammoniak u. a. die typischen Chlor-, Cadmium- und Kupferreaktionen. Temperatursteigerung auf 300° führte zu keiner Verflüchtigung oder Sublimation dieser Reaktionsprodukte, sodass die Chlorierung der Vollständigkeit halber in einer Temperaturgrenze von 200—300° ausgeführt werden kann.

In gleicher Weise verläuft auch die Reaktion zwischen Bleioxyd und Thionylchlorid bei etwa 200—220°. Das gebildete Chlorid löst sich zum grossen Teil in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in weissen Kristallnädelchen wieder aus. In allen Fällen ist eine völlige Lösung des erhaltenen Chlorierungsproduktes nicht möglich, da sich neben wasserfreiem Bleichlorid auch wasserfreies Oxychlorid bildet, das die Flüssigkeit mehr oder weniger stark trübt. Die Menge des entstehenden Bleioxychlorids ist im wesentlichen abhängig von dem Grad des Erhitzens, da bei etwa 450—500° geschmolzenes Bleichlorid viel oxychloridreicher ist als solches, das nur

[1]) Schiff, Ann. 117, 95; J. B. 1861, 149.

auf 300° erhitzt wurde. Analytisch bedeutungsvoll ist jedenfalls die Nichtflüchtigkeit des Einwirkungsproduktes dampfförmigen Thionylchlorids auf trockenes Bleioxyd bei 300°.

Das Verhalten des Wismutoxyds gegen Thionylchlorid erinnert in gewisser Weise an das des Quecksilberoxyds, da die Chlorierung bereits, wenn auch nur in geringem Maße, bei 90—100° beginnt und mit steigender Temperatur bei 150—180° eine lebhaftere Sublimation des gebildeten Wismut-Trichlorids einsetzt. Bei 225—230° schmilzt ein Teil des gebildeten Wismuttrichlorids zu einer gelben öligen Flüssigkeit, die sich bei dieser Temperatur grösstenteils in weissen Dämpfen verflüchtigt. Es hinterbleibt wie beim Quecksilber, ein geringfügiger gelblich-weisser Rückstand, der wahrscheinlich ein Oxychlorid ist, das sich hier ebenso bildet wie bei der Destillation von Wismuttrichlorid in Strömen von Schwefeldioxyd oder Chlor.[1])

Die Chlorierung des Antimontrioxyds beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist bei etwa 150° vollendet. Mit ansteigender Temperatur verflüchtigt sich der grösste Teil des Antimons als Antimontrichlorid, während im Schiffchen ein bräunlich gefärbter aus Schwefel bestehender Rückstand hinterbleibt. Die nach Weber[2]) bei der Chlorierung des Antimontrioxyds eintretende Bildung von Antimontetroxyd neben den Chloriden des Antimons konnte nicht beobachtet werden. Antimontetroxyd selbst steht in seinem Verhalten gegen dampfförmiges Thionylchlorid dem Antimontrioxyd sehr nahe. Zwar beginnt die Zersetzung erst bei wesentlich höheren Temperaturen (340—350°), das Reaktionsprodukt ist aber wie beim Antimontrioxyd wieder Antimontrichlorid.

Bei einer Zusammenfassung der Versuchsergebnisse ergibt sich, dass sich die Metalloxyde gegen Thionylchloriddampf ganz ähnlich verhalten wie gegen Salzsäuregas, so dass die anfänglich ausgesprochene Vermutung einer Trennungsmöglichkeit des Selens von den Metallen durch die Verwendung jenes Chlorierungsmittels

[1]) J. Chem. Soc. 33 (1878), 193; 39 (1881), 36.

[2]) Handb. d. anorg. Chem. v. Gmelin-Kraut, Bd. 3, 2, S. 681 Zeile 7, (7. Aufl.).

bei Trennungen — wie aus Versuchen hervorgeht — bestätigt werden konnte. Nur kommen bei dem Erhitzen im Thionylchloridstrom nicht die Nitrate sondern die Oxyde in Betracht, da erstere das Thionylchlorid zersetzen. Bei Gegenwart von Metallnitraten ist daher die Überführung (der Substanz) in Oxyde durch Erhitzen erforderlich.

Es liess sich auf diese Weise das Selen vom Zinn, Kupfer und Aluminium trennen. Die Verflüchtigung des Selentetrachlorids vollzog sich bei 220—300°, bei welchen Temperaturen Aluminium und Zinn als Oxyde in direkt wägbarer Form zurückblieben, während der aus Kupferchlorid bestehende Rückstand sich durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure in Oxyd überführen liess.

Zusammenfassung.

1. Die von Jannasch ausgearbeiteten Bestimmungen und Trennungen in verschiedenen Gasströmen wie Sauerstoff, Brom, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd lassen sich bequem und weit sicherer mit einer vereinfachten Versuchsanordnung ausführen.

2. Die Oxyde des Selens und Tellurs bilden in einem trockenen Chlorwasserstoffstrom vollkommen flüchtige Verbindungen, die von geeigneten Absorptionsflüssigkeiten quantitativ absorbiert werden.

3. Elementares Selen und Tellur können in einer Chlorwasserstoffatmosphäre erhitzt werden, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Ein analoges Verhalten zeigen die Oxyde dieser Elemente in verdünntem Bromdampf.

4. Selendioxyd kann in einem Chlorwasserstrom von den schwer flüchtigen Chloriden der Elemente: Silber, Cadmium, Kupfer, Blei, Thallium, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink sowie von den Oxyden des Aluminiums und Chroms quantitativ getrennt werden. Das Nitrat des einwertigen Thalliums bildet hierbei eine bei 350° im Salzsäurestrom nicht flüchtige jedoch nicht näher unter-

suchte Verbindung, während schwach geglühte Metazinnsäure bereits bei 120° mit Chlorwasserstoffgas in Reaktion tritt und sich verflüchtigt.

5. Das Chlorid des zweiwertigen Quecksilbers sublimiert in einer Chlorwasserstoffatmosphäre bei 120—130° unverändert und lässt sich von den nichtflüchtigen oder nur schwerflüchtigen Metallchloriden wie Silberchlorid leicht trennen.

7. Selen und Tellur lassen sich in einem Salzsäure- oder Stickstoffdioxyd-Sauerstoff-Strom nicht trennen, wohl aber in einem indifferenten Gasstrom, da das Selendioxyd bei 160—200° sublimiert, während Tellurdioxyd kurze Zeit auf seinen Schmelzpunkt erhitzt werden kann, ohne einen namhaften Gewichtsverlust zu erleiden.

8. Die Selenide des Kupfers, und Eisens, in einzelnen Fällen auch die des Zinns, erleiden in einer Stickstoffdioxydsauerstoffatmosphäre eine völlige Zersetzung, sodass Selen von diesen Elementen quantitativ durch Sublimation getrennt werden kann.

9. Die Oxyde des Selens, Tellurs und der Elemente der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe, desgleichen die freien Elemente Selen, Aluminium, Eisen und Arsen reagieren mit dampfförmigem Thionylchlorid zum grössten Teil unter Bildung teils flüchtiger, teils nichtflüchtiger Halogenverbindungen.

10. Das verschiedene Verhalten der Oxyde des Aluminiums und Eisens gegen Thionylchloriddampf ermöglicht in einzelnen Fällen eine Trennung dieser Elemente; in ähnlicher Weise kann Selendioxyd im Thionylchloridstrom von den Oxyden des Kupfers, Zinns und Alumniums durch Destillation getrennt werden.

Experimenteller Teil.

Die Analysen wurden mit den Apparaten ausgeführt, die im theoretischen Teil bereits kurz besprochen wurden und am Ende der Arbeit im Massstab 1 : 2 abgebildet sind.

Das Verbrennungsrohr V der Figur I und II war aus schwer schmelzbarem Jenaer Bombenglas gefertigt und an dem einen Ende rechtwinklig nach unten umgebogen und verjüngt. Das andere Ende des Rohres war durch einen Gummistopfen verschliessbar, durch dessen Durchbohrung das T-Rohr (T) ging und etwa 2 cm in das Verbrennungsrohr hineinragte. Der eine Schenkel des T-Rohres war rechtwinklig umgebogen, während der andere das Einsatz- oder Schiffchenrohr in der Weise hielt, dass das stark verengte Ansatzstück von E oder S durch die Erweiterung des T-Rohres hindurchging und mittels eines Gummischlauchstückchens festgehalten wurde. Das T-Rohr stand gleichfalls durch zwei Gummischlauchstücke mit dem Zweiwegehahnrohr Z in Verbindung, durch das die Gasströme, die aus einem Gasentwickler oder Gasometer entnommen und mit den entsprechenden Trockenmitteln getrocknet wurden, eintreten konnten.

Für das Arbeiten mit Brom oder Thionylchlorid wurde, wie aus Fig. 3 ersichtlich, ein besonders konstruiertes T-Rohr benutzt, dessen rechtwinklig umgebogener Schenkel s bedeutend verlängert und nach oben gerichtet war, sodass an dem andern unverändert gebliebenen Schenkel zwischen a und b ein kleines Fläschchen F von etwa 25 ccm Rauminhalt bequem eingeschaltet werden konnte, dass das Brom oder Thionylchlorid enthielt.

Bei Substanzen, die vor dem Erhitzen in Gasströmen mit flüssigen Reagentien behandelt werden mussten, wurde die Schiffchenröhre S verwandt, während in allen anderen Fällen, in denen die obige Vorbehandlung wegfiel, die Einsatzröhre E mit Porzellan- oder Glasschiffchen vollkommen ausreichte.

Das Verbrennungsrohr V war von einem etwa 11 cm langen aus Eisenblech oder Asbestpappe angefertigten Heizmantel umgeben, der stets vor der endgültigen Zusammenstellung der Apparatur über das Verbrennungsrohr geschoben werden musste. Das Heizkästchen war so eingerichtet, dass von Zeit zu Zeit der Fortschritt der Reaktion im inneren Rohr beobachtet werden konnte. Das Erhitzen des Heizmantels und damit des Verbrennungsapparates erfolgte mittels eines Bunsenbrenners mit

Spalt- oder Schlitzbrenneraufsatz. Es erwies sich ferner als zweckmässig, den hinteren Teil des Verbrennungsapparates durch ein kleines Flämmchen ständig zu erwärmen, um ein Ansammeln von Flüssigkeit oder festen Substanzen zu verhindern. Das stark verjüngte Ende des äusseren Verbrennungsrohres stand mittels eines Gummistopfens mit dem Absorptionskölbchen A von etwa 200 ccm Inhalt in Verbindung und reichte etwa 1—1½ cm in die Absorptionsflüssigkeit (ungefähr 70 ccm) hinein. Durch die zweite Durchbohrung des das Kölbchen A verschliessenden Gummistopfens ging das Gasableitungsrohr a; dieses war durch ein Gummischlauchstückchen mit der Spiralwaschflasche W verbunden. Letztere hatte einen Rauminhalt von etwa 150 ccm und wurde mit 100 ccm der Absorptionsflüssigkeit gefüllt. An W schloss sich in besonderen Fällen ein kleiner mit starker Natronlauge gefüllter Erlenmeyer an, der die Aufgabe hatte, die bei den Versuchen mit Brom oder Thionylchlorid als Nebenprodukte entstehenden Gase möglichst vollständig zu absorbieren.

Bei den Bestimmungen im Salzsäurestrom wurde die Spiralwaschflasche durch ein etwa 400 ccm Flüssigkeit fassendes Volhard-Kölbchen ersetzt. Die zur Absorption notwendige Flüssigkeitsmenge betrug in diesem Gefäss etwa 50 ccm. Ausserdem musste zwecks Vermeidung des Zurücksteigens der Flüssigkeit von A nach V darauf geachtet werden, dass das verjüngte Ende des Verbrennungsrohres nicht in die Absorptionsflüssigkeit eintauchte sondern sich etwa 1 cm über dem Niveau der Flüssigkeit befand.

Zweiwegehahnrohr, T-Rohr, Schiffchen- oder Einsatzröhre und Verbrennungsrohr waren vor jedem Versuch sorgfältig auf Sauberkeit und Trockenheit zu prüfen. Ferner war für ein gutes Gelingen der Analyse unerlässlich, dass der Verbrennungsapparat mit Schiffchenrohr genau wagerecht eingespannt wurde, damit die zur Auflösung der Substanzen im inneren Rohr befindliche Flüssigkeit sich in der zur Flüssigkeitsaufnahme bestimmten Erweiterung m_1-m_2 befand.

Spiralwaschflasche, Absorptionskölbchen und äusseres Verbrennungsrohr einerseits, desgleichen T-Rohr, Zweiwegehahnrohr und Trockenvorrichtung mit Gasentwickler andererseits waren bereits vor der Analyse in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise zusammengestellt, sodass beim Beginn einer Analyse nur noch das Schiffchenrohr in T und V eingeführt und das äussere Verbrennungsrohr durch den Gummistopfen verschlossen zu werden brauchte. In der sorgfältig getrockneten und vor dem Versuch gewogenen Schiffchenröhre S wurde die Substanz abgewogen und erforderlichenfalls mit einigen Tropfen konzentrierter oder verdünnter Salpetersäure behandelt. Sobald die Auflösung der Substanz unter Gasentwicklung einsetzte, führte man die Schiffchenröhre sogleich in das Verbrennungsrohr ein, nachdem man sie vorher mit dem einen Schenkel des Zweiwegehahnrohres verbunden hatte. Das Verjagen des Säureüberschusses erfolgte mittels eines nicht zu schnellen Kohlendioxyd- oder Luftstromes unter Erwärmen im Luftbade auf etwa 90—120° C oder auch mit freier fächelnder Flamme. Bei den Bestimmungen in Gasströmen, wo keine Behandlung der Substanz mit Salpetersäure vorausging, war auf eine zweckmässige Verteilung des möglichst feingepulverten Analysenmaterials besondere Rücksicht zu nehmen.

Die Regulierung des Gasstroms erfolgte gemäss dem Verlauf der Absorption und der Einwirkung der Zersetzungsgase. Vor dem eigentlichen Beginn der Destillation ist die gesamte Apparatur auf Dichtigkeit genau zu prüfen; die mit Gummischlauchstücken zusammengehaltenen Röhren müssen namentlich beim Arbeiten mit aggressiven Gasen wie Salzsäure, Brom, Thionylchloriddampf oder Stickstoffdioxyd innerhalb des Schlauchs zusammenstossen. Bei allen Versuchen lässt man zweckmässig nach Beendigung der Analysen im Kohlendioxydstrom erkalten.

Zur Aufnahme des Schiffchenrohres mit Inhalt diente ein starkwandiges etwa 40 cm langes Trockenrohr. Dieses war an seinem zugeschmolzenen Ende mit einer etwa 7 cm langen Schicht gekörnten Chlorkalziums angefüllt, das von der Schiffchenröhre durch einen 3 cm langen Watte-

bausch getrennt war. Die Trockenröhre war mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens, durch dessen eine Durchbohrung ein Rohr mit angeschmolzenem Glashahn ging, verschliessbar. Sie konnte, wenn es erforderlich war, evacuiert werden. Durch die zweite Durchbohrung des Gummistopfens ging ein kleines etwa 4 cm langes schmales Glasstäbchen, das gerade in das stark verengte Ende des Schiffchenrohres hineinpasste (siehe Fig. 4) und dieses auf diese Weise vor einer Veränderung seiner Lage schützte.

I. Bestimmungen im Sauerstoffstrom.

1. Analyse gereinigten Schwefels.

Reiner, aus Schwefelkohlenstoff umkristallisierter und bei 100° getrockneter Schwefel wurde im Porzellanschiffchen (Apparatur Fig. 2) in einem durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Sauerstoffstrom verbrannt, die Verbrennungsprodukte Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd und etwas ölige Schwefelsäure in 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung oder Bromwasser aufgefangen. Die Vorlageflüssigkeit wurde zur völligen Oxydation der schwefligen Säure längere Zeit erwärmt und zur Hälfte eingedampft; die siedendheisse Flüssigkeit wurde, mit gleichfalls heisser 10%iger Bariumchloridlösung tropfenweise versetzt bis zur völligen Ausfällung der vorhandenen Schwefelsäure. Der Niederschlag von Bariumsulfat wurde abfiltriert, geglüht und gewogen.

Waren die Vorlagen mit Bromwasser beschickt, so verdampfte man in einer Porzellanschale, bis alles Brom entwichen war und verfuhr dann wie oben.

S angewandt:	$BaSO_4$ berechnet:	$BaSO^4$ gefunden:
0,0500 g	0,3641 g	0,3646 g
0,0500 g	0,3641 g	0,3641 g
0,0500 g	0,3641 g	0,3639 g

2. Analyse des Pyrits:

a) im Schiffchen.

Das Mineral wird in feinst gepulverter Form zur Analyse verwendet. Das Erhitzen erfolgt zuerst nur ganz schwach, später stärker und solange, bis alles entstandene Eisensulfat sicher vollkommen zersetzt ist. Pyrit zersetzt sich sehr leicht und bildet unter Erglühen und Funkensprühen neben Schwefeldioxyd sehr viel ölige Schwefelsäure. Da durch Verspritzen kleiner Substanzteilchen bei der unter Feuererscheinung verlaufenen Oxydation leicht Verluste eintreten können, so ist das Erhitzen im Anfang nur mit grösster Vorsicht vorzunehmen. Bei genauer Beobachtung der Vorgänge: Aussehen des Oxyds, Aufhörung des Selbsterglühens, Nachlassen der Dampfbildung usw. wird man bald ersehen, wann das Glühen zu unterbrechen ist. Nach Beendigung der Verbrennung wird der Inhalt beider Vorlagen wie in 1) weiter verarbeitet.

Das restierende Eisenoxyd wird zur Kontrolle im Schiffchen selbst gewogen und nach der Wägung mit einigen ccm konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht. Der zur Trockne verdampfte aus Eisenchlorid und Gangart bestehende Rückstand wird mit Salzsäure durchfeuchtet, mit Wasser verdünnt und vom unlöslichen Teil abfiltriert. Die im Filter verbliebene Gangart wird mit Filter verascht und gewogen. Das Eisenfiltrat wird zur Bestimmung des Eisens in der Siedehitze mit Ammoniak versetzt.

Bei der Analyse ergaben: 0,2406 g Pyrit

0,8659 g $BaSO_4$	=	49,43% S
0,1688 g Fe_2O_3	=	49,07% Fe
0,0034 g Gangart	=	1,40% Gangart
		99,90%

Das Gewicht des kontrollweise im Schiffchen gewogenen Rückstandes betrug: 0,1722 g.

b) im Schiffchenrohr:

Die Analyse des Pyrits verläuft in ähnlicher Weise wie bei a). Das Erhitzen des Minerals braucht nicht mit der Vorsicht ausgeführt zu werden, wie sie im vorhergehenden Fall angedeutet wurde, da ein Verlust an Substanz in der Schiffchenröhre nicht zu befürchten ist.

Bei der Analyse ergaben: 0,1640 g Pyrit

0,5895 g $BaSO_4$	=	49,37 % S
0,1154 g Fe_2O_3	=	49,22 % Fe
0,0023 g Gangart	=	1,40 % Gangart
		99,99 %

Das Gewicht des im Schiffchenrohr verbliebenen Rückstandes betrug: 0,1176 g.

3. Analyse des Auripigments.

Das fein gepulverte Sulfid wird im Schiffchenrohr abgewogen und darin gleichmässig verteilt. Die Zersetzung im Sauerstoffgas erfolgt sehr leicht und bei relativ niedriger Temperatur. Das Mineral schmilzt zu einer rotbraunen Flüssigkeit und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen, indem der Sulfidschwefel, mit bläulicher Flamme verbrennt, während am vorderen Teil des Verbrennungsrohres arsenige Säure ansublimiert. Die Verbrennungsprodukte werden mit freier beweglicher Flamme möglichst vollkommen in die Vorlage übergetrieben; darauf lässt man im Sauerstoffstrom allmählich erkalten.

Das Schiffchenrohr wird nach beendigtem Prozess gewogen; die Gewichtszunahme ergibt die Gangart. Die den Schwefel und das Arsen als Schwefel- und Arsensäure enthaltende Wasserstoffsuperoxydlösung in der Vorlage wird ungefähr auf die Hälfte des Volumens eingedampft und mit überschüssigem Ammoniak versetzt und die kalte Lösung durch Magnesiamixtur unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses gefällt. Die Wägung erfolgt als Magnesiumpyroarseniat. Die Schwefelsäure im Filtrat wird nach dem Verdampfen des Ammoniaks und Versetzen mit 2 ccm

verdünnter Salzsäure durch Chlorbarium gefällt. Bei der Analyse ergaben: 0,2094 g Auripigment

0,5929 g $BaSO_4$	=	38,89 % S
0,2634 g $Mg_2As_2O_7$	=	60,73 % As
0,0008 g Gangart	=	0,382 % Gangart
		100,002 %

---

4. Analyse des Cadmiumsulfids.

a) im Schiffchen:

Das pulverförmige Sulfid wird im Schiffchen in möglichst dünner Schicht ausgebreitet und im trockenen Sauerstoffstrom allmählich erhitzt. Hierbei färbt sich das gelbe Pulver zunächst bräunlich, dann karmoisinrot, zeigt aber sonst bis 350° keine merkliche Veränderung. Erst wenn das Glas nahezu rotglühend wird, erfolgt ein minimaler Angriff durch den Sauerstoff unter Schwefeldioxydentwicklung, wobei die oxydierten Sulfidkörnchen stellenweise dunkelbraune bis schwarze Färbung zeigen, während die Hauptmenge der Substanz ihr rotes Aussehen behält und sich bei fortgesetztem Erhitzen in keiner Weise verändert.

Nach dem Erkalten hinterbleibt ein grösstenteils gelb, stellenweise weisslich und dunkelbraun gefärbter Rückstand. Ein Teil davon entwickelt beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff; ein anderer Teil wird mit einigen ccm heissen Wassers behandelt, vom ungelöst gebliebenen wird abfiltriert und das Filtrat schwach angesäuert und mit etwas Bariumchloridlösung versetzt. Es tritt eine deutliche Sulfatfällung ein.

Die dunkelbraunen Stellen des Rückstandes deuten auf das Vorhandensein von Cadmiumoxyd hin. Die wässrige Vorlageflüssigkeit enthält kein Cadmium, riecht aber schwach nach schwefliger Säure. Beim Erwärmen unter Zusatz kleiner Wasserstoffsuperoxyd-Quantitäten und Versetzen mit Bariumchlorid erfolgt eine geringe Fällung von unlöslichem Bariumsulfat.

b) im Schiffchenrohr:

Die Substanz zeigt genau das gleiche Verhalten wie im vorhergehenden Versuch. Die Absorptionsflüssigkeit wird einige Zeit erwärmt, mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und mit 10%iger heisser Bariumchloridlösung versetzt. Der Niederschlag von Bariumsulfat wird abfiltriert, geglüht und gewogen.

0,1000 g Cadmiumsulfid ergaben:
0,0242 g $BaSO_4$ = 3,32% S; Theorie: 22,19% S.

II. Bestimmungen im Sauerstoff-Salzsäurestrom.

a) Analyse des Arsenkieses im kombinierten Sauerstoffsalzsäurestrom.

Das Sulfid wird wegen seiner schwierigen Zersetzlichkeit in Form äusserst feinen Pulvers angewandt, im Schiffchenrohr in dünner Schicht ausgebreitet und in einem Sauerstoffstrom, der eine Waschflasche mit konzentrierter Salzsäure passiert, vorsichtig erhitzt. Die Zersetzung des Kieses beginnt schon bei 150—160°; bei 200° geht ein Erglühen durch die ganze Masse und es treten dichte weisse Dämpfe von Schwefeldioxyd im Gemisch mit Arsentrichlorid in den Verbrennungsröhren auf. Bei der Zersetzungstemperatur von 200° bildet sich gleichzeitig Eisenchlorid, das flüchtig ist und sich in metallisch glänzenden dunkelgrünen Kristallen im äusseren Verbrennungsrohr absetzt. Der Rückstand im Schiffchenrohr besteht nach Unterbrechung der Analyse teilweise aus wasserlöslichem Eisenchlorid, teilweise aus rotbraunem Eisenoxyd, das sich in konzentrierter heisser Salzsäure vollkommen klar auflöst.

b) Analyse des Arsenkieses durch anfängliches Erhitzen im Sauerstoffstrom und anschliessendes Erhitzen im Salzsäurestrom.

Die Oxydation des Sulfids erfolgt in derselben Weise wie beim Pyrit und zwar solange, bis aller Schwefel in

Form von Schwefeldioxyd und -trioxyd und der grösste Teil des Arsens als Arsentrioxyd übergetrieben ist. Man lässt darauf im Sauerstoffstrom erkalten und schaltet zwischen Sauerstoffgasometer (oder Sauerstoffbombe mit Reduzierventil) und Verbrennungsapparat eine, zur Hälfte mit konzentrierter Salzsäure beschickte Waschflasche. Das nunmehrige Erhitzen erfolgt im Sauerstoff-Salzsäurestrom bei 100—125°, wobei sich die letzten Anteile von Arsensäure als Arsentrichlorid vollkommen verflüchtigen. Nach Beendigung der Destillation im Gasstrom lässt man im Sauerstoffstrom erkalten und wägt zur Kontrolle den Rückstand von Eisenoxyd und Gangart.

Die in einer Porzellanschale gesammelten Vorlageflüssigkeiten (3%iges H_2O_2), welche Arsen und Schwefel als Arsensäure und Schwefelsäure enthalten, werden auf ein geringes Volumen eingedampft, wobei man der verdampfenden Flüssigkeit ab und zu kleine Mengen von konzentrierter Salpetersäure hinzufügt, um etwaige Verflüchtigungen von Arsen zu verhüten. Der Rest wird darauf in einem Becherglas auf ungefähr 200 ccm verdünnt und in kochender Lösung mit einer ebenfalls kochenden Lösung von Bariumchlorid gefällt. Der Niederschlag vom Bariumsulfat wird abfiltriert, geglüht und gewogen. In dem Filtrat ist der Überschuss an Bariumsalz mit verdünnter Schwefelsäure zu entfernen, ehe man die Fällung des Arsens als Magnesiumammoniumarseniat vornimmt.

Der im Schiffchenrohr verbliebene nicht flüchtige Rückstand von Eisenoxyd und Gangart wird vom Boden des Rohres durch leichtes Klopfen losgelöst und in ein Becherglas gegeben. Die im Rohr gebliebenen letzten Reste von Eisenoxyd werden durch warme konzentrierte Salzsäure in Lösung gebracht und mit den im Becherglas befindlichen Anteilen vereinigt. Nach vollkommener Lösung des Eisenoxyds in Salzsäure unter Zugabe von etwas konzentrierter Salpetersäure zur Oxydation des teilweise zu Chlorür reduzierten Eisenchlorids wird nach Beseitigung der Gangart das Eisen in kochender Lösung mit Ammoniak gefällt.

0.2674 g Arsenkies ergaben:

0,3834 g $BaSO_4$	=	19,69 % S
0,1331 g Fe_2O_3	=	34,81 % Fe
0,1924 g $Mg_2As_2O_7$	=	34,73 % As
0,0280 g Gangart	=	10,47 % Gangart
		99,70 %

III. Bestimmungen im Bromstrom.

1. Analyse von Bleiglanz.

Das in feinster Pulverform im Porzellanschiffchen abgewogene Bleisulfid wird möglichst gleichmässig darin verteilt und in einem mit Brom beladenen Kohlendioxydstrom schwach erhitzt. Das Brom wirkt auf Bleiglanz schon in der Kälte etwas zersetzend ein, indem sich das Auftreten von kleinen öligen Schwefelbromürtröpfchen zu erkennen gibt. Bei mässiger Hitze geht die Zersetzung lebhaft von statten; am Schluss wurde die Temperatur bis zum beginnenden Schmelzen des entstehenden Bleibromids gesteigert und noch solange erhitzt, bis keine Destillation von Bromschwefel mehr zu erkennen war. Nach beendeter Einwirkung wurde im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen und das Schiffchen mit Bleibromid zwecks Kontrolle zur Wägung gebracht.

Die salzsaure, allen Schwefel enthaltende Vorlageflüssigkeit wird unter Zusatz einer reichlichen Menge Brom erwärmt, um die Oxydation vollständig zu machen. Die bromfreie klare Flüssigkeit wird mit heisser Bariumchloridlösung gefällt. Das nichtflüchtige Bleibromid wird mit frisch bereitetem Chlorwasser aus dem Schiffchen herausgelöst und mit etwas Salzsäure versetzt, worauf man die ungelöst gebliebene Gangart abfiltriert, glüht und wägt. Das Filtrat wird auf ca. 100 ccm eingedampft und das Blei als Bleisulfat bestimmt.

0,5000 g Bleiglanz ergaben:

0,4758 g $BaSO_4$	=	13,07 % S
0,6239 g $PbSO_4$	=	85,25 % Pb
0,0068 g Gangart	=	1,36 % Gangart
		99,68 %

Das Gewicht des im Schiffchen verbliebenen Rückstands (Bleibromid und Gangart) betrug: 0,7620 g.

2. Analyse des Antimonglanzes.

Zur Ausführung der Antimonglanzanalyse wurden 5 g Weinsäure in 150—170 ccm verdünnter doppeltnormaler Salzsäure gelöst, und die Vorlagen mit dieser Flüssigkeit gefüllt. Das möglichst fein gepulverte Mineral wurde im Porzellanschiffchen abgewogen und im Bromkohlendioxydstrom erhitzt. Die flüchtigen Bromide des Antimons und Schwefels werden von den Vorlagen aufgefangen, der im Bromstrom nichtflüchtige Teil des Minerals kann nach Beendigung der Analyse sofort gewogen werden. Das im äusseren Verbrennungsrohr befindliche Bromid des Antimons lässt sich durch Behandlung mit weinsäurehaltiger verdünnter Salzsäure leicht mit der Vorlageflüssigkeit vereinigen. Der Vorlageinhalt wird wie in der Bleiglanzanalyse, in eine Porzellanschale gegeben, mit einigen ccm Brom versetzt und erwärmt. Die bromfreie klare Flüssigkeit wird alsdann mit Bariumchlorid versetzt und das abgeschiedene Bariumsulfat abfiltriert, geglüht und gewogen. Das vom überschüssigen Bariumchlorid befreite Filtrat wird schwach erwärmt und das darin befindliche Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt und mit Salpetersäure in Antimontetroxyd übergeführt.

0.5000 g Antimonglanz ergaben:

0,0939 g Gangart	= 18,78 %	Gangart
0,9057 g $BaSO_4$	= 24,88 %	S
0,3561 g Sb_2O_4	= 56,25 %	Sb
	99,91 %	

---

3. Analyse des Auripigments.

Die Zersetzung dieses Minerals im Bromstrom verläuft fast unter denselben Erscheinungen wie beim Antimonglanz. Die flüchtigen Bromide des Arsens und Schwefels destillieren in die mit 5—10%iger Salpetersäure gefüllten Vorlagen. Der im Schiffchenrohr verbliebene Rückstand besteht aus reiner Gangart. Die in der Absorp-

tionsflüssigkeit befindliche Schwefelsäure und Arsensäure werden als Bariumsulfat und Magnesiumpyroarseniat bestimmt.

Bei der Analyse ergaben: 0,2095 g Auripigment:

0,5932 g $BaSO_4$	=	38,96 % S
0,2630 g $Mg_2As_2O_7$	=	60,60 % As
0,0009 g Gangart	=	0,43 % Gangart
		99,99 %

4. Analyse des Cadmiumsulfids.

Die in dünner Schicht ausgebreitete Substanz wurde im Bromkohlendioxydstrom auf etwa 200—250° erhitzt. Bei dieser Temperatur verflüchtigten sich die Bromide des Schwefels, während reines vollkommen wasserlösliches Cadmiumbromid zurückblieb. Eine Temperaturerhöhung auf etwa 350—400° führt zu Verlusten an Cadmiumbromid, das sich hierbei als weisses Sublimat an nicht erwärmten Stellen des Verbrennungsrohres absetzt. In der salzsauren Vorlageflüssigkeit ist bei einer bei 250° ausgeführten Destillation kein Cadmium mit den üblichen Reagentien nachzuweisen.

IV. Bestimmung im Schwefeldioxydstrom.

Trennung des Selens vom Kupfer.

Im Schiffchenrohr abgewogene Mengen der beiden Metalle wurden in mässig verdünnter Salpetersäure gelöst und eingedampft, wobei der Verbrennungsapparat wegen der Leichtflüchtigkeit des gebildeten Selendioxyds mit den mit warmer verdünnter Salpetersäure gefüllten Vorlagen verbunden werden musste. Nach dem Erkalten wurde eine mit konzentrierter Schwefligsäurelösung zur Hälfte angefüllte Waschflasche zwischen Kohlendioxydapparat und Trockenvorrichtung geschaltet und die zurückgebliebene Salzmasse in einem sorgfältig regulierten langsamen Kohlendioxyd-Schwefeldioxydstrom nur ganz

wenig erwärmt. Um möglichst viel Schwefeldioxyd zu erzeugen, wurde der Schwefeldioxyd-Zylinder durch ein untergestelltes Wasserbad schwach erwärmt. In dem Salzgemisch trat sofort ein Farbenumschlag ein, indem das Schwefeldioxyd das Selendioxyd zu rotem amorphen Selen reduzierte. Sobald das Schwefeldioxyd in genügendem Maße eingewirkt hatte, wurde die Temperatur allmählich auf 350° gesteigert, wobei das Selen quantitativ übersublimierte und von der warmen salpetersauren Absorptionsflüssigkeit grösstenteils in selenige Säure verwandelt wurde. Sobald bei der Temperatur von 350° nichts mehr sublimierte, wurde im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen.

Der gesamte Inhalt der beiden Vorlagen wurde in einen grösseren Rundkolben gespült und schwach erwärmt, bis eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit resultierte. Die Lösung wurde mit starkem Ammoniak annähernd neutralisiert und unter Zugabe von 3—5 g reinen Hydrazinsulfats am Rückflusskühler mehrere Stunden erhitzt. Das primär sich in kolloidaler Form abscheidende rote Selen geht nach längerem Erhitzen in die schwarze unlösliche Modifikation über und kann nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch einen gewogenen Glasfiltertiegel filtriert, bei 105° getrocknet und als Selen gewogen werden. Die im Schiffchenrohr zurückgebliebene nichtflüchtige Kupferverbindung wurde mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und in alkalischer Lösung mit Hydrazin gefällt und das Kupfer nach dem Glühen im Sauerstoffstrom als Kupferoxyd gewogen.

angewandt:	gefunden:
0,2315 g Selen	0,2312 g Selen
0,1621 g Kupfer;	0,2028 g Kupferoxyd
	0,1620 g Kupfer.

Darstellung und Verhalten der Additionsverbindung SeO_2, 2 HCl bezw. SeO_2, 4 HCl.

Eine genau abgewogene Menge reinen bei 150° im Trockenschrank getrockneten Selens (Kahlbaums Selen-

pulver gefällt) wurde im Schiffchen im Verbrennungsapparat mit wenig konzentrierter Salpetersäure (1,4) in Lösung gebracht, und die Lösung im Luftbade bei 100° bis 120° unter Durchleiten eines getrockneten Kohlendioxydstroms vorsichtig eingedunstet, sodass nur ganz minimale Anteile des gebildeten Selendioxyds sich in die Vorlage verflüchtigen konnten. Die zurückbleibende trockene Masse, aus Selendioxyd und wenig Selensäure bestehend, wurde der Einwirkung eines trockenen Salzsäuregasstromes unterworfen und zwar zunächst bei Zimmertemperatur. Bei genügend langer Einwirkung des Chlorwasserstoffs bildete sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die alsdann bei fortgesetztem Durchleiten des Gasstroms auf 100—120° erwärmt wurde. Hierbei destillierte der grösste Teil der Flüssigkeit über und bei 150° waren auch die letzten Reste vollkommen verflüchtigt.

Die Destillation verlief ohne irgendwelche Anzeichen einer Zersetzung oder Veränderung des Einwirkungsproduktes gasförmiger Salzsäure auf Selendioxyd; die Absorption der flüchtigen Verbindung in warmer verdünnter Salpetersäure war bereits in der ersten Vorlage fast quantitativ erfolgt, während der Inhalt der zweiten Vorlage ebenso wie auch bei späteren Versuchen kaum selenhaltig war.

Das im Kohlendioxydstrom erkaltete Schiffchen besass zwar nicht mehr sein ursprüngliches Gewicht, jedoch war die beim Erwärmen des Schiffchens mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit vollkommen selenfrei. Die Gewichtsveränderung dürfte auf den Einfluss des Chlorwasserstoffgases zurückzuführen sein.

Wurde an Stelle warmer verdünnter Salpetersäure destilliertes Wasser als Vorlageflüssigkeit verwandt, so zeigte diese infolge einer Zersetzung des Destillats unter Selenabscheidung eine schwache Rosafärbung.

Auffangen des Destillats in einer sorgfältig getrockneten und eisgekühlten Vorlage bewirkte ein Festwerden des flüssigen Destillationsproduktes. Offenbar ist diese Erscheinung auf einen Übergang der flüssigen Additions-Verbindung SeO_2, 2 HCl in das feste Produkt SeO_2 4 HCl

zurückzuführen. Eine geringe Temperaturerhöhung auf etwa 8—10° führte jedoch wieder zu einer Verflüssigung der bei 0° kristallinisch erstarrten Verbindung.

Beim Zusatz einiger Tropfen Thionylchlorid zu einem Teil des Reaktionsproduktes erfolgte unter explosionsartigen Erscheinungen und Aufbrausen eine Abscheidung fester weisser Substanz, die bei schwachem Erwärmen an Masse erheblich zunahm und als Selentretrachlorid identifiziert werden konnte. Das Produkt bildet lange, glänzende weisse Kristalle, die vor dem Verdampfen nicht schmelzen und sich in gelben Dämpfen verflüchtigen. Es bildet mit Wasser unter Wärmeentwicklung und schwachem Aufbrausen eine klare Lösung von seleniger Säure und Salzsäure.

Gasförmiges Ammoniak zersetzt unter starker Salmiaknebelbildung primär in Selendioxyd und Salzsäure, wobei letztere mit Ammoniak in Reaktion tritt und das zurückbleibende Selendioxyd infolge Chlorammoniumbildung stark verunreinigt. Das Selendioxyd zersetzt sich offenbar bei weiterem Zuleiten von Ammoniakgas unter Selenabscheidung, da die zurückbleibende Salzmasse nach und nach eine rötliche Färbung annimmt.

Destillation der flüchtigen Additionsverbindung unter Ausschluss des Salzsäuregases in einer Kohlendioxydatmosphäre führte zu einer teilweisen Verflüchtigung des Produktes in gelben Tröpfchen, während ein anderer Teil unter Salzsäureabgabe dissoziierte und einen bei 150° nichtflüchtigen Rückstand von Selendioxyd hinterliess.

Das Verhalten des Einwirkungsproduktes gasförmiger Salzsäure auf festes Selendioxyd gegen Thionylchlorid und Ammoniak blieb nach wie vor das gleiche; das bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Produkt war mit dem bei 150° erhaltenen vollkommen identisch. Erwärmen im Salzsäuregasstrom und bei Ausschluss dieses Gases führte gleichfalls zum selben Ergebnis.

Die Reaktionen des Additionsproduktes stimmen im wesentlichen mit denen des Selenylchlorids überein, jedoch zeigt Selenylchlorid im Gegensatz zur Additionsverbindung einen konstanten Siedepunkt von 179,5° und destilliert unzersetzt.

Destillierte man eine kleinere Menge des Additionsproduktes im Fraktionierkölbchen, so zeigte der Quecksilberfaden eines aufgesetzten Thermometers beim Übergang der ersten Tropfen etwa 105° an. Eine Fortsetzung der Destillation führte wie oben zu einer teilweisen Zersetzung der Flüssigkeit in Salzsäure und Selendioxyd, wobei Selendioxyd als Destillationsrückstand im Kölbchen verblieb, während Salzsäure sich in dichten weissen Dämpfen verflüchtigte. Das Thermometer zeigte nur anfänglich die angegebene Temperatur von 105° an, während beim Zerfall der Additionsverbindung die Temperaturen nicht mehr zu kontrollieren waren.

Untersuchung der Zusammensetzung des Additionsproduktes.

Eine abgewogene Menge reinen selensäurefreien Selendioxyds wurde im Porzellanschiffchen eingewogen und im trockenen Salzsäurestrom bei 150° überdestilliert. Die sorgfältig getrocknete Vorlage enthielt ein kleineres ebenfalls trockenes und vor dem Versuch gewogenes, durch einen Glasstöpsel verschliessbares Pulvergläschen und befand sich in einer Eis-Viehsalz-Kältemischung. Das rechtwinklig umgebogene Ende des äusseren Verbrennungsrohres mündete in dem zum Auffangen des Destillats bestimmten Pulvergläschen.

Sobald die zum Versuch angewandte Selendioxydmenge vollkommen überdestilliert war, wurde der Salzsäurestrom zum Vertreiben des noch im Stöpselgläschen befindlichen Salzsäuregases durch einen Kohlendioxydstrom ersetzt. Das von Salzsäuregas sorgfältig befreite Gläschen wurde aus der Vorlage herausgenommen, verschlossen und gewogen. Die Gewichtszunahme ergab die Menge des erhaltenen Destillationsproduktes.

Zur Analyse wurde das Pulvergläschen unter Wasser geöffnet, da schon bei Zimmertemperatur eine Dissoziation der Additionsverbindung unter Salzsäureabgabe eintritt. Nach Entfernung des Gläschens nebst Stöpsel wurde die farblose Flüssigkeit mit Hydrazinsulfat versetzt und am Rückflusskühler bis zur völligen Abscheidung des Selens

erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Selens konnte im Filtrat die Salzsäure mit Silbernitrat gefällt und als Chlorsilber bestimmt werden. 0,2644 g des Destillationsproduktes ergaben:

0,6051 g AgCl = 56,62 % Cl = 58,23 % HCl
0,0785 g Se = 29,67 % Se = 41,66 % SeO_2

Die Theorie verlangt für: SeO_2, 4 HCl:
56,75% HCl; 43,25% SeO_2.

Quantitative Bestimmung des Selens im Salzsäurestrom.

Abgewogene Mengen bei 150° getrockneten Selens wurden in der oben beschriebenen Weise in Salpetersäure (1,4) gelöst. Der Säureüberschuss wurde im Luftbad verjagt, wobei der Verbrennungsapparat mit den Vorlagen verbunden war, da sich Selendioxyd in geringen Mengen verflüchtigt. Der im Schiffchen oder Schiffchenrohr verbliebene von Salpetersäure völlig freie Rückstand wurde im trockenen Salzsäurestrom bei 120—150° überdestilliert und in den mit warmer verdünnter Salpetersäure gefüllten Absorptionsgefässen (Rundkölbchen und Volhardkölbchen) aufgefangen.

Der das Selen als selenige Säure enthaltende Vorlageinhalt wurde in einen Rundkolben gespült, mit Ammoniak annähernd neutralisiert, mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, mit 3—5 g Hydrazinsulfat versetzt und am Rückflusskühler mehrere Stunden unter Zugabe weiterer kleiner Hydrazinsulfatmengen erhitzt. Die Reduktion kann auch in einem mit Uhrglas bedeckten grossen Becherglas vorgenommen werden, jedoch darf die Flüssigkeit nicht zum Sieden erhitzt werden, da durch die die Reduktion begleitende Stickstoffentwicklung mechanisch Selenteilchen von dem entweichenden Gas mitgenommen werden können. Auch ist Selen mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Ist die Fällung vollzogen, so wird die erkaltete Lösung durch einen Glasfilter- oder Goochtiegel filtriert, der Niederschlag von Selen mit heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen, in Thermostaten bei 105° getrocknet und gewogen. Die Oxydation des Selens wäh-

rend des Trocknens ist so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Da bei diesen Versuchen die Porzellanschiffchen ihr Gewicht ständig änderten, was auch Borck schon beobachtet hatte, so wurden vor Benutzung der Schiffchenröhre kleine aus Jenaer Glas gefertigte Schiffchen für die Bestimmungen in Salzsäureströmen verwendet, die völlig konstant blieben.

Analyse	angewandt g Se	gefunden g Se	Differenz in g
1	0,1548	0,1546	— 0,0002
2	0,2241	0,2240	— 0,0001
3	0,0940	0,0942	+ 0,0002
4	0,1149	0,1149	—
5	0,0632	0,0632	—

Quantitative Bestimmung des Tellurs im Salzsäurestrom.

Für diese Bestimmung des Tellurs wurde die gleiche Versuchsanordnung gewählt wie bei der Bestimmung des Selens im Salzsäurestrom. Während jedoch bei den Selenbestimmungen reines elementares Selen zur Analyse verwendet wurde, das mit Salpetersäure im Schiffchen oder Schiffchenrohr selbst in Selendioxyd übergeführt worden war, ging man diesmal gleich von dem fertigen Telluroxyd aus, das durch Behandlung des amorphen gefällten reinen Tellurs mit verdünnter Salpetersäure gewonnen werden konnte.

Das bei 150° im Trockenschrank sorgfältig getrocknete Oxyd wurde im Glasschiffchen eingewogen und zunächst bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung eines trockenen Salzsäuregasstromes überlassen. Das schwach gelblich gefärbte Telluroxyd färbte sich hierbei vorübergehend zitronengelb, dann nach und nach rotbraun. Beim Erwärmen auf 120° blähte sich die Substanz auf und färbte sich unter Schmelzen dunkler braun. Eine Verflüchtigung des Tellurs trat bei dieser Temperatur nicht ein, dagegen konnte die Bildung von Wassertröpfchen an kälteren Teilen des äusseren Verbrennungsrohres beobachtet werden, die ihre Entstehung wahrscheinlich dem Umstande verdanken, dass die primär entstandene Addi-

tionsverbindung (TeO_2, 2 HCl) sich bei 90—120° in das wenig beständige Zwischenprodukt $TeOCl_2$ umwandelt, bei welcher Umsetzung eine geringe Menge Wasser in Freiheit gesetzt wird.

Die zähflüssige dunkelbraune Masse bildete bei weiterem Temperaturanstieg auf 200—250° eine gelblich-grün gefärbte Flüssigkeit, die sich schon bei diesen Temperaturen zum Teil unter Entwicklung ähnlich gefärbter Dämpfe verflüchtigte. Bei 300° wurde die Verflüchtigung lebhafter; gleichzeitig war hierbei eine Sublimation von Tellurtetrachlorid zu beobachten, das an seinem schneeweissen kristallinischen Aussehen sowie an seinem Verhalten beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt zu erkennen war, wobei es eine bernsteingelbe Flüssigkeit bildete, die sich gleichfalls wieder in gelben Dämpfen verflüchtigte.

Ein ausreichend langes Erhitzen im Salzsäurestrom auf 300° führte zu einer quantitativen Verflüchtigung des Tellurdioxyds; die Destillationsprodukte wurden von vorgelegter verdünnter Salzsäure ebenfalls quantitativ absorbiert.

Der gesamte Vorlageninhalt wurde in ein geräumiges Becherglas gegeben und auf ein kleines Volumen eingedampft. Das Einengen der salzsauren Tellurtetrachloridlösung ist nur mit grosser Vorsicht im bedeckt gehaltenen Becherglas auszuführen, da beim zu starken Kochen der Flüssigkeit Verluste an Tellur eintreten können. Bei richtig durchgeführter Behandlung bleibt die Tellurlösung vollkommen klar und färbt sich allmählich bernsteingelb. Nach einem Zusatz von 1—2 g Hydrazinsulfat wird vorsichtig mit konzentriertem Ammoniak stark ammoniakalisch gemacht und nun erst der Rest des Hydrazinsalzes (etwa 5—6 g) hinzugefügt. Die Reduktion erfolgt durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler oder, wie beim Selen, durch Erwärmen auf ca. 90° im bedeckt gehaltenen Becherglas, wobei in beiden Fällen nicht versäumt werden darf, wiederholt konzentriertes Ammoniak hinzuzufügen, weil die Reduktion der ausgefallenen tellurigen Säure zu Tellur sonst unvollständig bleibt.

Der flockige schwarze Niederschlag von Tellur lässt sich wie Selen leicht abfiltrieren, mit Wasser und Alkohol auswaschen und in Thermostaten bei 105—110° trocknen und wägen.

Es erwies sich bei den Versuchen als zweckmässig, die Filtration nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit vorzunehmen, da in der heissen Salzlösung mitunter Spuren von elementarem Tellur gelöst bleiben und der Bestimmung entgehen. Auch ist die Reduktion in ammoniakalischer Lösung stets mit einem Überschuss des Fällungsmittels auszuführen, der jedoch wiederum nicht zu erheblich sein darf, da sonst zu viel freie Schwefelsäure (aus dem Hydrazinsulfat) entsteht, die kleine Anteile von elementarem Tellur in Lösung halten kann.

Eine Fällung in schwach salzsaurer Lösung ist mehr oder weniger unvollständig, in salpetersaurer Lösung unterbleibt sie meist vollkommen, so dass verdünnte Salpetersäure als Vorlageflüssigkeit nicht benutzt werden durfte.

Die Oxydation des Tellurniederschlages im Trockenschrank bei 105—110° ist auch hier wie beim Selen derart gering, dass sie gleichfalls vernachlässigt werden kann.

Analyse	angewandt g TeO_2	gefunden ge Te	berechnet g Te
1	0,3324	0,2653	0,2657
2	0,2571	0,2054	0,2055
3	0,2332	0,1859	0,1864
4	0,2332	0,1862	0,1864

Versuche zur Bestimmung des Selens in einem Sauerstoff-Salzsäure-Gasstrom.

Elementares bei 150° getrocknetes Selen wurde im Schiffchen möglichst gleichmässig verteilt und in einem getrockneten Sauerstoff-Salzsäure-Gasstrom vorsichtig erwärmt. Bis etwa 200° erfolgte keine sichtbare Veränderung des Selenpulvers; die Absorptionsflüssigkeit enthielt kein Selen. Temperaturerhöhung über 200° hinaus hatte ein Schmelzen der Selenpartikelchen zur Folge, die sich zu Kügelchen vereinigten und dem Sauerstoffgas infolge der geringeren Oberfläche die Oxydationswirkung

erschwerten. Bis zu Temperaturen von 300° war eine nachweisbare Umsetzung des Selens in Selendioxyd bzw. in SeO_2, 2 HCl nicht eingetreten, dagegen waren geringe Mengen von Selen in die äussere Verbrennungsröhre hineinsublimiert und hatten sich in Form eines grau-schwarzen Beschlages dort abgesetzt.

Eine Oxydation des Selens trat erst beim Rotglühen des Glases ein, wobei das Selen unter Feuererscheinung verbrannte und sich unter Rauchbildung verflüchtigte. Die geringe Beständigkeit der Additionsverbindung (SeO_2, 2 HCl) liess eine Bildung dieses Produktes bei derartig hohen Temperaturen nicht erwarten. Daher blieb auch die in früheren Fällen beobachtete Erscheinung einer Bildung gelblich gefärbter Tröpfchen vollkommen aus und die Verbrennungsprodukte destillierten unverändert in die Vorlagen über.

Die Verwendung von rotem amorphen Selen an Stelle des schwarzen kristallinischen war bei diesen Versuchen ohne Belang, da bei etwa 110—130° eine Umwandlung der roten in die stabile schwarze Modifikation erfolgte, die das oben dargelegte Verhalten zeigte.

Bei der Oxydation des Selens im Sauerstoff-Salzsäurestrom bei höherer Temperatur bildete sich ein von den wässrigen Vorlageflüssigkeiten nicht absorbierbares stark nach Rettichen riechendes Gas, das nicht näher untersucht wurde.

Das Verhalten elementaren Selens in einem Strom von Salzsäuregas bei höherer Temperatur.

Etwa 0,2 bis 0,25 g bei 150° getrockneten Selenpulvers wurden in einem flachen Jenaer Glasschiffchen in einem Strom von Chlorwasserstoffgas einige Zeit auf 150° erhitzt. Hierbei trat keine bemerkenswerte sichtbare Veränderung ein. Steigerte man die Temperatur auf 200° bis 225°, so erfolgte unter Schmelzen eine teilweise Verflüchtigung des Selens, das sich als grau-schwarzer metallischer Beschlag in dem vorderen Teil des äusseren Verbrennungsrohres absetzte. Sobald eine zur Analyse aus-

reichende Menge des Selens sublimiert worden war, wurde der Versuch unterbrochen und das Sublimat auf sein Verhalten näher untersucht.

Ein Teil davon löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe; ein anderer Teil entwickelte beim Erwärmen charakteristischen Rettichgeruch und verbrannte dann mit bläulicher Flamme.

Bei der Fortsetzung des Versuchs zeigte sich, dass das Selen im Salzsäurestrom bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes vollkommen und unverändert sublimiert werden konnte. Die Verwendung der roten leichter flüchtigen Modifikation des Selens spielt hierbei keine Rolle, da sich diese, wie im vorhergehenden Fall, bei 110—130° in die stabile schwarze Form umwandelt. Ist das zum Versuch verwendete Selen etwas selendioxydhaltig, so finden sich in der wässrigen Vorlageflüssigkeit geringe Mengen Selen. Beim Gebrauch selendioxydfreier Selenpräparate ist die Absorptionsflüssigkeit vollkommen selenfrei, wenn man darauf achtet, dass keine Anteile des Sublimats in die Vorlage gelangen.

Das Verhalten elementaren Tellurs in einem Strom von Salzsäuregas bei höherer Temperatur.

Tellur zeigt beim Erhitzen in einem trockenen Salzsäurestrom ein dem Selen analoges Verhalten. Die amorphe Modifikation wandelt sich bei höherer Temperatur in die kristallische Form um und liefert bei etwa 250° ein schwarzes aus Tellurdichlorid bestehendes Sublimat, das sich in Berührung mit Wasser unter Tellurabscheidung zersetzt und mit konzentrierter Schwefelsäure keine Rotfärbung ergibt. Eine Verflüchtigung elementaren Tellurs kurz oberhalb seines Schmelzpunktes (450°) trat nicht ein. Das Element blieb in Form kleiner geschmolzener Metallkügelchen im Schiffchen zurück. Die Entstehung des Tellurdichlorids dürfte wie beim Selen auf einen Tellurdioxydgehalt zurückzuführen sein.

Das Verhalten des Selendioxyds im verdünnten Bromdampf bei höherer Temperatur.

Reines selensäurefreies Selendioxyd wurde in einem mit Brom beladenen Kohlendioxydstrom allmählich auf 350° erhitzt und das in den vorderen Teil des äusseren Verbrennungsrohres sublimierte Produkt auf sein Verhalten untersucht. Es bildet eine dichte weisse durchscheinende Masse, die mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure eine der Additionsverbindung (SeO_2, 2 HCl) in ihrem Verhalten analoge Verbindung liefert. Es löst sich ohne Zersetzung im kalten Wasser, die wässrige farblose Lösung zeigt nicht die Reaktionen der Bromwasserstoffsäure. Da die Bromide des Selens ein gänzlich anderes chemisches, wie physikalisches Verhalten zeigen, so konnte daraus gefolgert werden, dass Selendioxyd in einem Brom-Kohlendioxydstrom unverändert sublimiert worden war.

Das Verhalten des Tellurdioxyds im verdünnten Bromdampf bei höherer Temperatur.

Bei 150° getrocknetes Tellurdioxyd wurde in einem Porzellanschiffchen im Brom-Kohlendioxydstrom auf 350° erhitzt und nach dem Erkalten ein Teil der im Schiffchen verbliebenen Substanz mit Wasser behandelt. Es trat keine Lösung ein. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure färbte vorübergehend zitronengelb, dann rotbraun; beim Erhitzen im Salzsäurestrom sublimierte rein weisses Tellurtetrachlorid. Das Verhalten der im Schiffchen verbliebenen Verbindung stimmt mit dem des Tellurdioxyds vollkommen überein. Verdünnter Bromdampf ist demnach bei höherer Temperatur ohne Einwirkung auf Tellurdioxyd.

Trennungen des Seelens von den Metallen im Salzsäurestrom.

1. Selen vom Silber.

Im Schiffchenrohr genau abgewogene Mengen der beiden Metalle werden mit wenig konzentrierter Salpetersäure (1,4) gelöst und in der bei der Selenbestimmung

im Salzsäurestrom (Seite 79 dieser Arbeit) beschriebenen Weise eingedampft.

Die erkaltete zurückbleibende Salzmasse wird zunächst bei gewöhnlicher Temperatur genügend lange der Einwirkung eines sorgfältig getrockneten Salzsäuregasstroms überlassen und dann allmählich im Salzsäurestrom auf 120—150° erhitzt. Selen destilliert hierbei als gelb gefärbte Additionsverbindung über, während das zurückbleibende Silbernitrat quantitativ in nichtflüchtiges Silberchlorid umgewandelt wird. Zum Schluss wird die Temperatur zum Übertreiben der letzten Selenanteile auf 200° gesteigert und nach Beendigung der Destillation im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen.

Das im Schiffchenrohr verbliebene vollkommen selenfreie Chlorsilber kann sofort gewogen werden. Die salzsaure und salpetersäurehaltige Vorlageflüssigkeit wird mit Ammoniak annähernd neutralisiert, das Selen mit Hydrazinsulfat gefällt und gewogen.

angewandt:	gefunden:
1. 0,1713 g Ag	0,2277 g AgCl = 0,1714 g Ag
0,1533 g Se	0,1530 g Se
2. 0,1872 g Ag	0,2487 g AgCl = 0,1872 g Ag
0,1421 g Se	0,1421 g Se

Das Erhitzen des Chlorsilberrückstandes erfolgt bei 200 bis 250° bis zur völligen Gewichtskonstanz. Das festansitzende Chlorsilber lässt sich nach der Wägung durch konzentrierte Salzsäure unter Erwärmen aus dem Schiffchenrohr herauslösen.

2. Selen vom Cadmium.

Abgewogene Mengen reinen Cadmiumoxyds und Selens wurden mit reiner Salpetersäure (1,4) in Lösung gebracht, die Lösung zur Trockne verdampft und das Salzgemisch wie oben im trockenen Salzsäuregasstrom anfänglich auf 120—150°, zuletzt auf 200° erhitzt. Der im Schiffchenrohr verbliebene nichtflüchtige Rückstand von Cadmiumchlorid kann zur Kontrolle direkt gewogen werden. Nach der Wägung wird das Chlorid durch warme verdünnte

Schwefelsäure im Schiffchenrohr gelöst, in einen gewogenen Tiegel gespült, mit Schwefelsäure abgeraucht, im Tiegelluftbad schwach geglüht und als Cadmiumsulfat gewogen. Die Selenbestimmung erfolgt in der üblichen Weise.

angewandt:	gefunden:
0,2001 g CdO	0,3246 g $CdSO_4$ = 0,1999 g CdO
0,0903 g Se	0,0901 g Se

Die Kontrollwägung des Cadmiums als Chlorid ergab:
0,2856 g $CdCl_2$ = 0,2001 g CdO.

---

3. Selen vom Kupfer.

Zur quantitativen Trennung der obigen Metalle wurde ein Gemisch von reinem abgewogenen Kupferoxyd und Selen mit Salpetersäure (1,1) in Lösung gebracht, eingedampft und die zurückbleibende Salzmasse der Einwirkung eines trockenen Salzsäuregasstromes unterworfen. Beim Erwärmen auf 110—120° destilliert der grösste Teil des Selens als SeO_2. 2 HCl über, während das restierende Kupfersalz infolge der Umwandlung in wasserfreies Chlorid eine gelblich-bräunliche Färbung annimmt. Die letzten Selenreste lassen sich bei 300—350° vollkommen verflüchtigen, jedoch empfiehlt es sich nach dem erstmaligen Erwärmen auf 120° vorübergehend erkalten zu lassen, um dem Salzsäuregas Gelegenheit zu geben, noch unverändert gebliebenes Selendioxyd in die flüchtige Additionsverbindung umzuwandeln.

Man erhitzt solange, bis bei mässigeren Temperaturen nichts mehr destilliert und das Gewicht der Schiffchenröhre mit Inhalt ziemlich konstant bleibt. Es ist nicht angängig, das nicht flüchtige Kupferchlorid zu wägen und daraus die Kupfermenge zu berechnen, da der Destillationsrückstand nicht immer einheitliche Zusammensetzung hat. Bei Temperaturen von 300° an aufwärts kann ein geringer Teil gebildeten Kupferchlorids dissoziieren nach:

$$2\ CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2,$$

sodass ein durch Chlorür verunreinigtes Kupferchlorid zurückbleibt. Der Rückstand von Kupferchlorid löst sich in Wasser mit blauer Farbe vollkommen auf, wenn die Destillation bei Temperaturen unterhalb 300° ausgeführt worden war. Trennungen, die bei 300—350° ausgeführt wurden, ergaben einen Destillationsrückstand, der sich in Wasser nicht vollständig auflöste sondern ein weissliches oder rötliches aus Cu_2Cl_2 bestehendes Pulver hinterliess.

Zur Bestimmung des Kupfers im Rückstand wird dieser mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht, in einen gewogenen Tiegel gespült, mit konzentrierter Salpetersäure wiederholt eingedampft, geglüht und das Kupferoxyd gewogen. Ebenso gut kann die Kupfersalzlösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Kupfer als Kupfersulfür bestimmt werden. Nach beendetem Versuch sind die Vorlageflüssigkeiten genau so weiter zu behandeln wie bei den vorhergehenden Trennungen.

	Angewandt:	Gefunden:
1.	0,1800 g CuO	0,1798 g CuO
	0,1231 g Se	0,1230 g Se
2.	0,1618 g CuO	0,1619 g Cu_2S = 0,1618 g CuO
	0,1428 g Se	0,1426 g Se

4. Selen vom Blei.

Das Versuchsmaterial bestand aus reinem Bleinitrat und Selenpulver. Die abgewogenen Mengen wurden mit konzentrierter Salpetersäure (1,4) in Lösung gebracht und bei 90—120° zur Trockne verdampft. Die Destillation im Salzsäurestrom erfolgte am besten bei 110—120°. Die zur Verflüchtigung der letzten Selenteile anzuwendende Maximaltemperatur betrug 250°. Nach Beendigung der Destillation bleibt das Blei als direkt wägbares Bleichlorid in der Schiffchenröhre zurück und kann zur Kontrolle mit heissem Wasser in einen gewogenen Tiegel gespült, mit Schwefelsäure abgeraucht und als Bleisulfat bestimmt werden. Die Isolierung des Selens aus den vereinigten Absorptionsflüssigkeiten erfolgte in der üblichen Weise.

Angewandt:	Gefunden:
0,1942 g $Pb(NO_3)_2$	0,1630 g $PbCl_2$ = 0,1941 g $Pb(NO_3)_2$
	0,1777 g $PbSO_4$ = 0,1941 g „
0,0605 g Se	0,0605 g Se.

---

5. Selen vom Aluminium.

Bei diesen Versuchen wurde Selen und Aluminiumoxyd als Ausgangsmaterial benutzt. Die Verwendung des fertigen Aluminiumoxyds an Stelle des freien Metalls wurde aus dem Grunde vorgezogen, weil metallisches Aluminium selten ganz rein ist und das zur Verfügung stehende Aluminiumpulver von Kahlbaum beträchtliche Mengen von Eisen und Kohlenstoff enthielt. Da nun metallisches Aluminium sich in Salpetersäure (1,35) unter Bildung des Hydrats $Al(NO_3)_3$. 9 H_2O vollkommen auflöst, beim Erhitzen auf 300° aber wasserfreies Oxyd hinterlässt, das von trockenem Salzsäuregas auch bei höheren Temperaturen nicht angegriffen wird, so konnte das fertige Aluminiumoxyd ohne Bedenken zur Analyse verwendet werden. Die genau abgewogenen Mengen der beiden Substanzen wurden wiederum mit Salpetersäure (1,4) im Schiffchenrohr unter Erwärmen solange behandelt, bis alles Selen vollkommen in Lösung gegangen war. Der Säureüberschuss wurde im Luftbad bei 90—120° verjagt, die zurückbleibende Salzmasse zunächst bei gewöhnlicher Temperatur genügend lange mit trockenem Salzsäuregas in Berührung gelassen und dann auf 120—150° erwärmt. Die Hauptmenge der flüchtigen Selenverbindung destillierte bei diesen Temperaturen über. während kleine Anteile vom Aluminiumoxyd hartnäckig zurückgehalten wurden. Vorübergehendes Erkaltenlassen im Salzsäurestrom und nochmaliges Erhitzen auf 250—300° führte schliesslich zur vollkommenen Verflüchtigung der letzten Selenreste.

Nach dem Erkaltenlassen im Kohlendioxydstrom konnte das im Schiffchenrohr verbliebene Alumniumoxyd direkt gewogen werden. Die Bestimmung des in den Vorlagen befindlichen Selens erfolgte in der bereits beschriebenen Weise.

	Angewandt:	Gefunden:
1.	0,3715 g Al_2O_3	0,3715 g Al_2O_3
	0,0995 g Se	0,0992 g Se
2.	0,2979 g Al_2O_3	0,2978 g Al_2O_3
	0,1326 g Se	0,1323 g Se.

6. Selen vom Chrom.

Die angewandte Substanz von Selen und getrocknetem Chromoxyd wurde in der beim Selen-Aluminium angegebenen Weise analysiert. Das zurückgebliebene, im Kohlendioxydstrom erkaltete, unveränderte Chromioxyd konnte ohne weiteres im Schiffchenrohr gewogen werden, während das Selen in der üblichen Weise mit Hydrazinsulfat isoliert wurde.

Zur Analyse wurden verwandt:

0,1608 g Cr_2O_3; 0,1525 g Se.

Gefunden wurden:

0,1607 g Cr_2O_3; 0,1525 g Se.

Anm.: Auch hier bereitet die restlose Entfernung der letzten Selenmenge einige Schwierigkeiten, da offenbar ein Teil des Selendioxyds von dem Chromioxyd derart eingeschlossen wird, dass die Salzsäure nur bei genügend langem Einwirken und Erhitzen sich allmählich Zutritt verschaffen kann.

7. Selen vom Kobalt.

Angewandt wurden zu dieser Trennung Selenpulver und reines Kobaltkarbonat. Wie bei den vorigen Trennungen wurden die abgewogenen Mengen der beiden Substanzen in angegebener Weise gelöst und darauf durch Erhitzen im Luftbade eingetrocknet. Das violette Kobaltnitrat geht nach dem völligen Erkalten bei der nun folgenden Einwirkung des Salzsäuregases bereits schon zum Teil bei gewöhnlicher Temperatur in das Kobaltchlorid über, das sich beim Erhitzen auf 110—150° in das vollkommen wasserfreie leicht bläulich gefärbte Salz verwan-

delt, während das Selendioxyd in die leicht flüchtige Additionsverbindung umgewandelt wird. Die zur vollkommenen Verflüchtigung des Selens anzuwendende Maximaltemperatur beträgt 300°.

Der nach Beendigung der Analyse im Schiffchenrohr verbliebene Rückstand ist sehr hygroskopisch und infolgedessen zur Kontrollwägung nicht geeignet. Versuche, das Kobaltchlorid in einem Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt zu reduzieren, mussten aufgegeben werden, da bei der zur Reduktion erforderlichen Temperatur sich stets ein geringer Teil des Kobalts als Kobaltchlorid verflüchtigte und sich in Form eines sichtbaren leichten Anflugs im äusseren Verbrennungsrohr absetzte.

Um die sonst übliche, meist weniger gute Resultate liefernde Kobaltbestimmungsmethode einer Fällung mit Natronlauge und Wägung als Co_3O_4 zu umgehen, wurde versucht, das Kobalt nach der weniger gebräuchlichen Sulfatmethode zu bestimmen. Die Methode lieferte ähnlich wie beim Nickel recht brauchbare Resultate, wenn sie in folgender Weise ausgeführt wurde. Das im Schiffchenrohr zurückgebliebene wasserfreie Kobaltchlorid wurde mit heisser verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht, in einen grösseren gewogenen Porzellantiegel gespült, nach Zugabe einiger Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und im Tiegelluftbade bis zur Gewichtskonstanz schwach geglüht, wobei der Boden des inneren Tiegels **nur schwach** rotglühend werden durfte.

Die Bestimmung des Selens in den vereinigten Absorptionsflüssigkeiten erfolgte in der bekannten Weise.

	Angewandt:	Gefunden:
1.	0,1070 g $CoCO_3$	0,1456 g $CoSO_4$
	0,1504 g Se	0,1504 g Se
2.	0,1098 g $CoCO_3$	0,1491 g $CoSO_4$
	0,2108 g Se	0,2105 g Se

Vergleichsanalyse: Die in Analyse 1. und 2. angewandten Kobaltkarbonatmengen wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die überschüssige Säure wurde abgeraucht und das zurückbleibende Kobaltsulfat gewogen.

ad 1. 0,1070 g $CoCO_3$ ergaben 0,1455 g $CoSO_4$,
ad 2. 0,1098 g $CoCO_3$ ergaben 0,1493 g $CoSO_4$.

Die in Analyse 2. erhaltene Kobaltsulfatmenge wurde zur Kontrolle in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure gelöst und das Kobalt mit frisch bereiteter Natronlauge in einer grösseren Porzellanschale als Kobalthydroxyd gefällt, abfiltriert, geglüht und als Co_3O_4 gewogen.

0,1491 g $CoSO_4$ ergaben 0,0770 g Co_3O_4;
berechnete Menge Co_3O_4: 0,0773 g.

---

8. Selen vom Nickel.

Die Trennung des Selens vom Nickel verläuft in der beim Selen-Kobalt angegebenen Weise. Als Ausgangsmaterial wurde getrocknetes Selenpulver und reines Nickelkarbonat verwandt. Letzteres wurde vor dem Gebrauch für die Selen-Nickel-Trennung auf seinen wirklichen Nickelgehalt geprüft. Der nach Beendigung der Destillation im Schiffchenrohr verbliebene Rückstand von hellbraunem wasserfreien Nickelchlorid ist wie Kobaltchlorid hygroskopisch und infolgedessen zur Kontrollwägung ebenso wenig geeignet wie Kobaltchlorid. Das Nickelsalz ist in verdünnter Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe vollkommen löslich und kann wie das Kobalt in gleicher Weise als Nickelsulfat gewogen werden.

Zur Analyse wurden verwandt:

0,1066 g $NiCO_3$ und 0,1732 g Se.

Gefunden wurden:

0,1220 g $NiSO_4$ und 0,1729 g Se.

Vergleichsanalyse: 0,1066 g $NiCO_3$ ergaben beim Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure und schwachem Glühen des Restproduktes 0,1221 g $NiSO_4$.

---

9. Selen vom Zink.

Angewandt werden Selenpulver und chemisch reines Zink (von 99,96% Zn). Die Auflösung der beiden Ele-

mente erfolgt durch Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4. Die Lösung wird bei einer Temperatur eingedunstet, die 100° nicht überschreiten soll, da Zinknitrat bei Temperaturen über 100° nicht nur alles Kristallwasser sondern auch Stickstoffdioxyd und Sauerstoff verliert und dabei in Zinkoxyd übergeht, sodass ein aus Selendioxyd und Zinkoxyd bestehendes zur Trennung wenig geeignetes Gemisch entsteht.

Die Einwirkung des Salzsäuregases auf das Gemisch verläuft bei 120—150° unter Gasentwicklung und Bildung nitroser Dämpfe, die auf die destillierende Additionsverbindung keine Einwirkung ausüben. Man steigert die Temperatur bis zum ruhigen Schmelzen des entstandenen Chlorzinks und kann die Destillation als beendet ansehen, wenn keine Tröpfchen von SeO_2, 2 HCl in dem vorderen Teil des äusseren Verbrennungsrohres mehr sichtbar sind. Ein Erhitzen im Salzsäurestrom führt nicht zu einer Gewichtskonstanz des Destillationsrückstandes, da dieser äusserst hygroskopisch ist. Das Chlorzink erstarrt in der Kälte zu einer porzellanartigen Masse und kann mit warmer verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht werden. Die schwefelsaure Zinklösung wird in einen gewogenen Tiegel gegeben, unter erneuter Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und das Restprodukt im Tiegelluftbade schwach geglüht und als Zinksulfat gewogen. Eine Überführung des Zinksulfats in Zinkoxyd durch stärkeres Glühen lieferte keine brauchbaren Werte.

Angewandt:	Gefunden:
0.0630 g Zn	0,1536 g $ZnSO_4$ = 0.0629 g Zn
0,1828 g Se	0,1828 g Se

Vergleichsanalyse: 0,0630 g Zink wurden mit verdünnter Schwefelsäure in einem gewogenen Tiegel gelöst, eingedampft, geglüht und gewogen. Ergebnis: 0,1535 g Zinksulfat.

10. Selen vom Mangan.

Bei diesen Versuchen wurde Selen und reines Mangankarbonat von genau bekanntem Mangangehalt zur Analyse verwendet. Die Behandlung der Substanz nach der Auflösung in Salpetersäure 1,4 erfolgte in der gleichen Weise wie bei früheren Analysen. Die zur vollkommenen Verflüchtigung des Selens anzuwendende Maximaltemperatur betrug etwa 400°. Sobald der Rückstand eine rosarote Farbe besitzt und keine braunen Stellen von noch vorhandenem unzersetzten Mangandioxyd aufweist, kann die Trennung als beendet angesehen werden. Eine Steigerung der Temperatur bis zum Rotglühen des Glases ist unbedingt zu vermeiden, da Manganchlorid bei Rotglut im Salzsäurestrom flüchtig ist.

Der nach beendeter Destillation im Salzsäurestrom erhaltene Rückstand von Manganchlorid wurde mit verdünnter Schwefelsäure evtl. unter Zusatz einiger Tropfen 3%igen Wasserstoffsuperoxyds — um evtl. im Salzsäurestrom unverändert gebliebenes Mangandioxyd gleichfalls in Sulfat zu verwandeln — in Lösung gebracht und das Mangan in der beim Nickel, Zink oder Kobalt angegebenen Weise als Sulfat bestimmt. Die Isolierung des Selens erfolgte durch Reduktion mit Hydrazinsulfat. Angewandt wurden:

	1.	0,1662 g $MnCO_3$ (= 0,2095 g $MnSO_4$)
		0,0706 g Se
Gefunden:		0,2089 g $MnSO_4$
		0,0706 g Se
Angewandt:	2.	0,2060 g $MnCO_3$ (= 0,2597 g $MnSO_4$)
		0,1132 g Se
Gefunden:		0,2595 g $MnSO_4$
		0,1129 g Se

Vergleichsanalyse: 0,1662 g $MnCO_3$ mit Schwefelsäure im Tiegel abgeraucht, geglüht und gewogen, liefern: 0,2095 g $MnSO_4$.

11. Selen vom Thallium.

Abgewogene Mengen der beiden oxydfreien Elemente wurden in mässig verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst und der Säureüberschuss im Luftbade bei 90—120° verjagt. Es hinterbleibt eine dickflüssige sirupartige Masse, die aus Selendioxyd und Thallonitrat besteht und beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Die Einwirkung des Salzsäuregases erfolgte zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich die ganze Masse undurchsichtig weiss färbte. Nach genügend langem Einwirken wurde das Selen als Additionsverbindung überdestilliert, wozu eine Temperatur von 350° erforderlich war.

Das Thallium bleibt als eine bei 350° geschmolzene in der Kälte festwerdende zitronengelbe oder orangefarbene nichtflüchtige Masse zurück. Sie ist in Wasser schwer löslich, wird aber durch heisse verdünnte Schwefelsäure aus dem Schiffchenrohr herausgelöst und kann in einem vorher gewogenen Tiegel mit Schwefelsäure abgeraucht, im Tiegelluftbad schwach geglüht und als neutrales Thalliumsulfat gewogen werden. Eine Bestimmung als saures Sulfat lieferte keine brauchbaren Werte. Die Bestimmung des Selens erfolgte in der bereits beschriebenen Weise.

	Angewandt:	Gefunden:
1.	0,1790 g Tl	0,2209 g Tl_2SO_4 = 0,1788 g Tl
	0,0640 g Se	0,0640 g Se
2.	0,2490 g Tl	0,3074 g Tl_2SO_4 = 0,2489 g Tl
	0,0818 g Se	0,0816 g Se.

Wurde an Stelle der oben verwendeten mässig verdünnten Salpetersäure konzentrierte Säure im Überschuss auf das Gemisch der beiden Elemente einwirken gelassen und der Säureüberschuss mit freier Flamme entfernt, so resultierte eine durch rotbraune ölige Tröpfchen verunreinigte sirupdicke Salzlösung, die beim Erkalten gleichfalls erstarrte. Beim Erwärmen im Salzsäurestrom destillierte eine aus einer Thalliumverbindung und dem Additionsprodukt (SeO_2, 2 HCl) bestehende Flüssigkeit, die sich in der Vorlage in Berührung mit Wasser teilweise zersetzte.

Die Bestimmung des Quecksilbers im Salzsäurestrom.

Metallisches Quecksilber wurde im Schiffchenrohr abgewogen, in Salpetersäure (1,4) unter Erwärmen gelöst und der Säureüberschuss bei 120° im Kohlendioxydstrom verjagt. Es hinterbleibt eine durchsichtige dickflüssige Masse, die beim Erkalten zu weissen Kristallen von Mercurinitrat gesteht. Beim Überleiten eines trockenen Salzsäuregasstromes gehen die wasserklaren Mercurinitratkristalle schon in der Kälte zum grössten Teil in weisses undurchsichtiges Mercurichlorid über, das sich beim Erwärmen auf 110—120° zu verflüchtigen beginnt. Das Chlorid sublimiert bei 130° in langen weissen Kristallnadeln, die sich im Knie des Verbrennungsrohres als dichte weisse Kristallmasse absetzen. Genügend langes Erhitzen auf 130° führt zu einer quantitativen Verflüchtigung des Quecksilberchlorids. Dieses lässt sich mit kaltem Wasser aus dem Verbrennungsrohr herauslösen und mit den in die Vorlage übergegangenen Anteilen vereinigen. Da die Sublimation in einer Salzsäureatmosphäre erfolgte, so war das flüchtige Mercurichlorid frei von Quecksilberchlorür.

Die Bestimmung des Quecksilbers in der salzsauren Absorptionsflüssigkeit erfolgt nach der Ausfällung mit Schwefelwasserstoff und Extraktion mit Schwefelkohlenstoff als Quecksilbersulfid.

Angewandt:	Gefunden:
0,3106 g Hg	0,3601 g HgS = 0,3104 g Hg
1,2224 g Hg	1,4199 g HgS = 1,2224 g Hg.

Von besonderer Wichtigkeit für diese Bestimmung ist die Verwendung konzentrierter überschüssiger Salpetersäure, da verdünnte Salpetersäure entweder nur Mercurinitrat oder ein Gemisch von Mercuro- und Mercurisalz liefert. Mercuronitrat bildet im Salzsäurestrom Mercurochlorid, das im Gegensatz zum Mercurichlorid viel schwieriger zu verflüchtigen ist und bei bedeutend höheren Temperaturen sublimiert.

Trennung des Quecksilbers vom Silber.

Als Ausgangsmaterialien wurden metallisches Quecksilber und reines Silbernitrat benutzt. Abgewogene Mengen der beiden Stoffe wurden wie oben in Salpetersäure (1.4) gelöst, eingedampft, und die zurückbleibende Salzmasse im Salzsäurestrom auf 130—150° zuletzt auf 250° erhitzt. Das Mercurichlorid verflüchtigt sich hierbei und geht teilweise in die Vorlagen über, während Chlorsilber in direkt wägbarer Form zurückbleibt. Die Bestimmung des Quecksilbers erfolgt in der oben angegebenen Weise.

In einem zweiten Versuch wurden die abgewogenen Mengen von metallischem Quecksilber und Silbernitrat zunächst mit etwas Wasser durchfeuchtet. Die entstehende Lösung von Silbernitrat wurde von Quecksilber sofort reduziert unter Infreiheitsetzen von metallischem Silber, das sich sogleich mit weiterem Quecksilber amalgamierte. Das fertige Amalgam wurde mit Salpetersäure (1.4) in Lösung gebracht und wie oben analysiert.

	Angewandt:	Gefunden:
1.	0,6746 g $AgNO_3$	0.5692 g AgCl = 0,6746 g $AgNO_3$
	0,3226 g Hg	0,3739 g HgS = 0,3223 g Hg
2.	0,2769 g $AgNO_3$	0,2334 g AgCl = 0,2766 g $AgNO_3$
	0,5182 g Hg	0,6007 g HgS = 0,5178 g Hg

Trennungen des Selens vom Tellur.

1. Verhalten der Oxyde im Chlorwasserstoffstrom.

Die vollkommen trockenen Oxyde des Selens und Tellurs wurden in einem Schiffchen der Einwirkung eines trockenen Salzsäuregasstroms zunächst bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen und dann ohne Unterbrechung des Gasstroms auf 120° erhitzt. Anfänglich destilliert die aus SeO_2, 2 HCl bestehende schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, aber schon bei 150° mischt sich diesem ersten Destillationsprodukt Tellurhalogenid bei, welches der ursprünglich gelblich gefärbten Additionsverbindung eine dunkelgelbe bis rötliche Färbung verleiht. Gleichzeitig

ist im Innern des Einsatzrohres eine Sublimation wahrscheinlich weiss gefärbten Tellurtetrachlorids zu beobachten, das an wärmeren Stellen des Verbrennungsapparates mit dem flüssigen Selen-Destillationsprodukt eine ölige Flüssigkeit bildet, die sich in weissen Dämpfen verflüchtigt. Der grösste Teil des Additionsproduktes SeO_2, 2 HCl bleibt im Schiffchen zurück und bildet mit dem aus TeO_2, 2 HCl resultierenden Zersetzungsprodukt eine gleichfalls ölige, gelb bis bräunlich gefärbte Flüssigkeit. Eine fortgesetzte Erwärmung bei gleichbleibender Temperatur führt zu einer weiteren Verflüchtigung von Additionsprodukt und Tellurhalogenid. Die salzsaure Vorlageflüssigkeit enthält neben Selen beträchtliche Mengen Tellur, die sich nach ihrer Isolierung mit Hydrazinsulfat in konzentrierter Schwefelsäure mit rubinroter Farbe auflösen.

2. Verhalten der Oxyde im Kohlendioxydstrom.

(a) Verhalten des SeO_2.

Sorgfältig getrocknetes selensäurefreies Selendioxyd wurde in einem trockenen Kohlendioxydgasstrom allmählich erhitzt. Bei 160° begann die Sublimation des unveränderten Selendioxyds und wurde bei 200° bedeutend lebhafter. Bei dieser Temperatur gingen die Hauptmengen des Oxyds über, sodass gegen 225° auch die letzten Reste des Selendioxyds leicht übersublimiert werden konnten.

b) Verhalten des TeO_2.

0,5 g bei 150° getrockneten Tellurdioxyds wurden im Kohlendioxydgasstrom zunächst auf 225, dann auf 300 und schliesslich bis zum Schmelzpunkt (etwa 400—450°) erhitzt, wobei der Verbrennungsapparat mit einer mit Hydrazinsulfatlösung gefüllten Vorlage verbunden war. Das kurze Zeit im ruhigen Schmelzen gehaltene Tellurdioxyd wurde alsdann im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen und gewogen. Hierbei war eine Gewichtsabnahme von 0,0003 g zu verzeichnen. Nochmaliges längeres Er-

hitzen auf 400—450° führte zu einer Gewichtsabnahme von insgesamt 0,0010 g = 0,2%.

Die Versuche mit Tellurdioxyd wurden in der angegebenen Weise noch dreimal wiederholt, wobei sich der Gewichtsverlust in den Grenzen von 0,06—0,2% hielt.

Angewandt:	Gewichtsabnahme nach kurzem Erhitzen auf 450°	Gewichtsabnahme nach länger. Erhitz. auf 450°
0,5000 g	0,0002 g	0,0009 g
0,5000 g	0,0004 g	0,0011 g
0,5000 g	0,0003 g	0,0008 g
im Mittel:	0,0003 g = 0,06%	0,0009 g = 0,18%

Trennung des Selens vom Tellur durch Erhitzen ihrer Oxyde im Kohlendioxydstrom.

Selen- und Tellurdioxyd wurden gemeinsam in einem Porzellanschiffchen im Kohlendioxydstrom auf 200—225° erhitzt, bei welchen Temperaturen Selendioxyd in weissen Kristallnadeln sublimierte, die sich als vollkommen tellurdioxydfrei erwiesen. Hierauf wurde die Temperatur auf ca. 450° gesteigert und der im Schiffchen verbliebene Rückstand kurze Zeit im Schmelzen gehalten. Das nach dem Erkalten im Kohlendioxydstrom erhaltene Tellurdioxyd wurde auf einen Selendioxydgehalt in der Weise untersucht, dass die Schmelze vom Schiffchen losgelöst, mit verdünnter Salpetersäure kurze Zeit aufgekocht und nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser mit Hydrazinsulfat versetzt wurde. Es trat keine Selenabscheidung ein. Das im Verbrennungsrohr befindliche Sublimat löste sich vollkommen klar in kaltem Wasser auf, konnte also nicht tellurdioxydhaltig sein. Versuche mit genau abgewogenen Mengen der beiden Oxyde (0,2486 g TeO_2 und 0,0607 g SeO_2) führten zu folgenden Ergebnissen: (Analyse 1.)

Temp.	Gewicht des Rckstd. nach dem Erhitzen:	Gew. d. übergegangenen Anteils SeO_2 (aus der Differenz berechnet):
	I.	II.
200—225°	0,2784 g	0,0298 g
250°	0,2720 g	0,0064 g
300°	0,2604 g	0,0116 g
400—450°	0,2484 g	0,0129 g

Aus Spalte I und II der Tabelle ist ersichtlich, dass bei Temperaturen von 200—225° etwa die Hälfte der angewandten Selendioxydmenge übergegangen ist, während sich der übrige Teil noch beim Tellurdioxyd im Rückstand befindet. Bei 250° und 300° gehen weitere kleine Selendioxydanteile über; vollkommen wird die Trennung aber erst bei 400—450°, bei welchen Temperaturen die Menge des angewandten Tellurdioxyds fast ohne Verlust wiedererhalten wird, während die letzten noch bei 300° zurückgebliebenen Selendioxydreste sich quantitativ verflüchtigen.

Zur Kontrolle und Bestimmung des in den Vorlagen befindlichen Selendioxyds wurden die salpetersauren Absorptionsflüssigkeiten vereinigt und das Selen mit Hydrazinsulfat isoliert.

Gefundene Menge Selen: 0,0431 g = 0,0605 g SeO_2.

	Angewandt:	Gefunden:
Analyse 2.	0,1206 g TeO_2	0,1203 g TeO_2
	0,0902 g SeO_2	0,0640 g Se = 0,0899 g SeO_2
„ 3.	0,1612 g TeO_2	0,1610 g TeO_2
	0,1376 g SeO_2	0,0980 g Se = 0,1376 g SeO_2
„ 4.	0,2236 g TeO_2	0,2232 g TeO_2
	0,1122 g SeO_2	0,0797 g Se = 0,1119 g SeO_2

Analyse 3. und 4. wurden unter Benutzung eines Luft- oder Sauerstoffstroms an Stelle des Kohlendioxydgases ausgeführt.

— —

Das Verhalten des Tellurdioxyds beim Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure.

Zwecks Nachprüfung der von Mac Ivor gemachten Feststellungen, dass Tellurdioxyd beim Eindampfen mit Salpetersäure flüchtig sei, wurden abgewogene Mengen des bei 150° getrockneten Oxyds im Schiffchenrohr mit wenig konzentrierter reiner Salpetersäure (1,4) eingedampft und der Rückstand auf 150° bis zur vollkommenen Verflüchtigung der letzten Salpetersäurereste erhitzt. Der im Schiffchenrohr verbliebene Rückstand wurde nach dem Erkalten im Kohlendioxydstrom gewogen.

Angewandte Mengen Tellurdioxyd:	Gew. d. mit Salpetersäure auf 150° erhitzten Tellurdioxyds:
0,3214 g	0,3210 g
0,4228 g	0,4221 g
0,1562 g	0,1560 g
Verlust an Tellurdioxyd (im Mittel):	0,0004 g = 0,13%

Trennungen des Selens von den Metallen im Sauerstoff-Stickstoffdioxydstrom.

1. Selen vom Kupfer.

Angewandt wird zu diesem Zwecke die, bereits im theoretischen Teil beschriebene, aus Sauerstoffgasometer, Stickstoffdioxydentwickler, Verbrennungsapparat und den Vorlagen (Rundkölbchen und Spiralwaschflasche) bestehende Apparatur.

Der zur Entwicklung von Stickstoffdioxydgas bestimmte und mit Tropftrichter sowie seitlichem Sauerstoffgaszuleitungsrohr versehene Fraktionierkolben wurde mit etwa 15—20 ccm konzentrierter Salpetersäure (1.4) gefüllt und in den Tropftrichter wässrige Formaldehydlösung gegeben, die man zweckmässig in kleinen Portionen in die Salpetersäure eintröpfeln lässt, da die bei Zugabe grösserer Mengen Formaldehyd zwischen Säure und Formaldehyd eintretende Reaktion zu stürmisch verläuft. Auch ist während des Versuchs beim Eintröpfeln des Formaldehyds der Sauerstoffstrom zu unterbrechen, was man durch Anbringen eines Quetschhahnes zwischen Fraktionierkolben und Sauerstoffzuleitung leicht erreichen kann. Unterlässt man es, den Sauerstoffstrom bei der Zugabe des Aldehyds zu unterbrechen, so entweichen die Sauerstoffgasblasen infolge des im Apparat herrschenden Überdrucks durch das Tropftrichterrohr und verhindern so ein Zufliessen der Formaldehydlösung. Um die zwischen Säure und Aldehyd unter beträchtlicher Wärmeentwicklung verlaufende lebhafte Reaktion etwas zu mässigen, empfiehlt es sich, das Fraktionierkölbchen in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas zu stellen,

das man nach Ablauf der Reaktion während des Versuchs wieder entfernen kann.

Zur Ausführung der Trennung wurden abgewogene Mengen von Selen- und frisch reduziertem Kupferpulver im Schiffchen in einem Kohlendioxydstrom unter gelindem Erwärmen zusammengeschmolzen und das hauptsächlich aus Kupferselenid sowie kleinen unverändert gebliebenen Selen- und Kupferteilchen bestehende Gemisch in einem nicht zu lebhaften Sauerstoffstickstoffdioxydstrom allmählich auf 150—200° erhitzt. Bei dieser Temperatur geht der grösste Teil des sich bildenden Selendioxyds in die Vorlage über, während ein aus Kupferoxyd und nebenher in geringer Menge entstandenem Kupferselenit bestehender Rückstand hinterbleibt, der bei weiterer Temperaturerhöhung bis zur schwachen Rotglut des Glases sein Selen vollkommen abgibt. Etwa bei der Zersetzung des Selenits entstandenes Kupferoxydul geht bei dieser Temperatur vollkommen in Kupferoxyd über. Das nach dem Erkalten im Sauerstoffstrom im Schiffchen verbliebene schwarze Kupferoxyd kann sofort gewogen werden. Ein nochmaliges Erhitzen im Sauerstoff-Stickstoffdioxydgasstrom bringt kaum eine Gewichtsveränderung mit sich.

Das restierende Kupferoxyd löst sich in verdünnter heisser Salpetersäure mit grüner Farbe vollkommen auf. Die vereinigten Vorlageflüssigkeiten werden zur Entfernung der Stickoxyde kurze Zeit erwärmt, mit Ammoniak neutralisiert, mit Salzsäure schwach angesäuert und das Selen wie üblich mit Hydrazinsulfat isoliert.

	Angewandt:	Gefunden:
1.	0,0418 g Se	0,0417 g Se
	0,0936 g Cu	0,1168 g CuO = 0,0931 g Cu
2.	0,0435 g Se	0,0436 g Se
	0,0842 g Cu	0,1054 g CuO = 0,0842 g Cu

2. Selen vom Eisen.

Abgewogene Mengen des durch Zusammenreiben von trockenem Selen- und Eisenpulver hergestellten Eisenselenids wurden ähnlich wie Kupferselenid im Sauerstoff-Stickstoffdioxydstrom erhitzt und der aus reinem Eisen-

oxyd bestehende Rückstand im Sauerstoffstrom erkalten gelassen und als Eisenoxyd gewogen. Die Bestimmung des Selens erfolgte in der beim Kupfer-Selen beschriebenen Weise.

Angewandt:	Gefunden:
1.	
0,3216 g FeSe	0,1933 g Fe_2O_3 = 0,1352 g Fe = 42,04% Fe
	0,1860 g Se = 57,83% Se
2.	
0,2838 g FeSe	0,1703 g Fe_2O_3 = 0,1191 g Fe = 41,97% Fe
	0,1640 g Se = 57,79% Se

Die Analyse des künstlich gewonnen Eisenselenids auf nassem Wege ergab: 42,05% Eisen; 57,95% Se.

Bestimmung des Selens im Thionylchloridstrom.

Für diese Selenbestimmungsmethode wurde die gleiche Versuchsanordnung gewählt wie bei der Bestimmung der Sulfide im Bromstrom. Das in der Bromstromanalyse benutzte und zwischen T-Rohr und Zweiwegehahnrohr (siehe Fig. 3) eingeschaltete Waschfläschchen wurde für diese Versuche etwa zur Hälfte mit reinem Thionylchlorid gefüllt und in einem mit Wasser gefüllten Becherglas auf die zur Vergasung des Thionylchlorids notwendige Temperatur (60—70°) gebracht. Ein durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig getrockneter Kohlendioxydstrom, der einem Kippschen Kohlendioxydentwickler entnommen wurde, führte das dampfförmige Thionylchlorid über die Substanz, während der gleiche nur das T-Rohr und äussere Verbrennungsrohr passierende Kohlendioxydstrom die Aufgabe hatte, eine Rückwärtssublimation oder destillation der flüchtigen Stoffe zu verhindern.

Rundkölbchen und Spiralwaschflasche waren mit heisser verdünnter Salpetersäure gefüllt, während die letzte Vorlage zum Auffangen der als Nebenprodukte entstehenden Gase wie Chlor, Schwefeldioxyd und Salzsäure starke Natronlauge enthielt.

Äusseres und inneres Verbrennungsrohr sowie T- und Zweiwegehahnrohr waren vor dem Versuch sorgfältig von jeder Spur Feuchtigkeit befreit worden.

Als Ausgangsmaterialien wurden entweder reines selensäurefreies Selendioxyd oder bei 150° getrocknetes Selenpulver verwandt. Letzteres musste vor dem Erhitzen im Dampf des Thionylchlorids mit konzentrierter reiner Salpetersäure (1,4) in Selendioxyd umgewandelt werden, worauf die dem Oxyd anhaftenden Salpetersäurereste vollkommen entfernt wurden. Die Umwandlung des Selens mit Salpetersäure konnte am besten im Schiffchenrohr vorgenommen werden, während das fertige Selendioxyd in einem Jenaer Glasschiffchen direkt eingewogen werden konnte. Die Einwirkung des dampfförmigen Thionylchlorids erfolgte zunächst in der Kälte, wobei die ursprünglich feste weisse Substanz in eine anfänglich gelbe, dann bräunlich gefärbte Flüssigkeit verwandelt wurde. Sobald die Einwirkung des Thionylchlorids in genügendem Maße vor sich gegangen war, was an dem stellenweise auftretenden Selentetrachlorid zu erkennen war, konnte die Temperatur allmählich gesteigert werden. Bereits bei 110—125° begann sich Selen als Selentetrachlorid unter Dampfbildung und Sublimation zu verflüchtigen. Bei weiterem Temperaturanstieg wurde die Verflüchtigung und Sublimation bedeutend lebhafter, wobei sich das Selentetrachlorid als schneeweisse Masse in dem vorderen Teil des äusseren Verbrennungsrohres absetzte. Die zur völligen Verflüchtigung des Selens erforderliche Maximaltemperatur betrug 200°.

Das zum Teil in die Vorlagen übergegangene Selentetrachlorid wurde mit den im Verbrennungsrohr befindlichen Anteilen vereinigt. Das Selen, das in der Absorptionsflüssigkeit teils als selenige Säure gelöst, teils als Metall infolge der Reduktionswirkung des Schwefeldioxyds suspendiert war, wurde mit Hydrazinsulfat gefällt. Schwefel, der sich beim Erwärmen der salpetersauren Flüssigkeit ausscheiden kann, muss vor der Reduktion mit Hydrazinsulfat entfernt werden. Ein im Schiffchen verbliebener Rückstand bestand aus reinem Schwefel.

Versuche mit genau abgewogenen Mengen von Selendioxyd oder Selen führten zu folgenden Ergebnissen:

Analyse:	angewandt g:	gefunden g:	berechnet g:	Differenz:
1	0,1268 g SeO_2	0,0901 g Se	0,0903 g Se	0,0002 g
2	0,1463 g „	0,1042 g „	0,1042 g „	—
3	0,1528 g „	0,1084 g „	0,1088 g „	0,0004 g
4	0,1024 g Se	0,1023 g „	—	0,0001 g
5	0,1536 g Se	0,1536 g „	—	—

Das Verhalten elementaren Selens in einem Dampfstrom von Thionylchlorid.

Völlig trockenes Selenpulver wurde in einem Glasschiffchen der Einwirkung dampfförmigen Thionylchlorids zunächst bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen und dann allmählich auf ca. 90° erwärmt. Eine Einwirkung des Schwefligsäurechlorids war bei dieser Temperatur nicht festzustellen: erst bei 100—120° erfolgte ein geringer Angriff unter Bildung weissen leichtflüchtigen Selentetrachlorids, das bei weiterem Ansteigen der Temperatur sich mit braunrotem Selenchlorür vermischte. Bei 150° schmilzt das Selen und geht bei 280—300° in Form rotbrauner Tröpfchen in die Vorlage über. Ein- bis anderthalbstündiges Erhitzen bei 300° führt zu einer vollkommenen Verflüchtigung geringer etwa 0,2—0,3 g betragender Selenquantitäten. Das im Kohlendioxydstrom erkaltete Glasschiffchen enthält keinen Rückstand. Das Selenchlorür zersetzt sich in der Vorlage mit Wasser unter beträchtlicher Abscheidung kolloidalen Selens, das der Flüssigkeit eine hellrote Färbung erteilt, welche beim Erwärmen unter Zusatz von Hydrazinsulfat an Intensität noch bedeutend zunimmt.

Das Verhalten des Tellurdioxyds in einem Dampfstrom von Thionylchlorid.

Bei 150° im Trockenschrank getrocknetes Tellurdioxyd wurde in gleicher Weise wie Selendioxyd mit

dampfförmigem Thionylchlorid behandelt, wobei bei gewöhnlicher Temperatur keine sichtbare Veränderung der Substanz eintrat. Mit ansteigender Temperatur färbte sich Tellurdioxyd bei 80—90° vorübergehend schwach rosa und bei 130—140° tief dunkelrot. Bereits bei 160° setzte eine geringe Verflüchtigung weissen Tellurtetrachlorids ein, das sich bei weiterer Temperaturerhöhung auf 300° als dichte weisse Kristallmasse im Knie des Verbrennungsrohres absetzt. Bei etwa 350° gehen auch die letzten Anteile des Tellurdioxyds in Form von Tellurtetrachlorid in die Vorlageflüssigkeiten über, die infolge einer Reduktion der aus Tellurtetrachlorid in Berührung mit Wasser entstehenden tellurigen Säure zu kolloidalem schwarzen oder stahlblauen Tellur eine starke Trübung zeigen.

Das Schiffchen enthält, wenn das Tellurdioxyd vollkommen rein war, keinen Rückstand. Das im Verbrennungsrohr befindliche Sublimat schmilzt bei etwa 215° zu einer bernsteingelben Flüssigkeit und löst sich in verdünnter Salzsäure vollkommen klar auf.

Das Verhalten der Oxyde der Elemente der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe, sowie der Elemente Aluminium, Eisen und Arsen beim Erhitzen im Thionylchloridstrom.

1. Aluminiumoxyd.

Bei 300° getrocknetes reines Aluminiumoxyd wurde in einem Jenaer Glasschiffchen in möglichst dünner Schicht ausgebreitet und im Dampf des Thionylchlorids längere Zeit auf 350° erhitzt. Nach dem Erkalten in einem getrockneten Kohlendioxydstrom zeigte das Oxyd nicht die geringste Veränderung. Versuche mit genau abgewogenen Mengen des Aluminiumoxyds führten zu folgenden Ergebnissen:

Analyse:	angewandt g Al_2O_3	Gew. d. Al_2O_3 nach dem Erhitz. im $SOCl_2$-Dampf auf 350°.
1	0,2080	0,2080
2	0,3072	0,3071
3	0,1886	0,1886

Wurde das Erhitzen des Oxyds bei 400—450° im Thionylchloridstrom ausgeführt, so wirkten nunmehr von den Zerfallsprodukten des Schwefligsäurechlorids Chlor und Schwefelchlorür auf das Oxyd ein unter Bildung und gleichzeitiger Verflüchtigung geringer Aluminiumchloridmengen, die grösstenteils in die Vorlage übergingen. Zusatz einer ausreichenden Menge nicht zu verdünnten Ammoniaks bewirkte in den Vorlageflüssigkeiten eine sichtbare flockige Fällung von Aluminiumhydroxyd.

Die Bildung eines gelben beim Erkalten erstarrenden aus dem Doppelchlorid $Al_2Cl_6 . SCl_4$ bestehenden Öls, welche bei der Einwirkung von Chlor und Schwefelchlorür bei diesen Temperaturen zu erwarten war, konnte hierbei nicht beobachtet werden.

2. Chromoxyd.

Reines gleichfalls bei 300° getrocknetes Chromioxyd zeigt ein dem Aluminiumoxyd analoges Verhalten. Bis 350° erleidet das Oxyd kaum eine nachweisbare Veränderung. Bei Temperaturen über 400° wirken Chlor und Schwefelchlorür unter teilweiser Bildung von Chromchlorid ein, das bei diesen Temperaturen nicht flüchtig ist und als hellviolettes in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver im Schiffchen neben unverändertem Oxyd zurückbleibt.

3. Eisenoxyd.

Schwach geglühtes Ferrioxyd zeigt im Dampf des Thionylchlorids bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Die zwischen Oxyd und Schwefligsäurechlorid eintretende Reaktion beginnt bei etwa 250—280°, wobei das entstandene Ferrichlorid in grün-schwarzen metallisch glänzenden Kristallen sublimiert. Erhitzt man das Ferrioxyd längere Zeit bei dieser Temperatur, so gelingt es, das gesamte Oxyd quantitativ in leichtflüchtiges bei 280° sublimierendes Ferrichlorid zu verwandeln. Steigert man

jedoch die Temperatur über 280° hinaus, so verflüchtigt sich zwar ein Teil des angewandten Oxyds wieder in schwarz-grünen Flitterchen von Ferrichlorid, ein anderer wenn auch geringer Teil bleibt aber mit nicht oder nur sehr schwer flüchtigem Eisenchlorür zurück, das sich als farbloses oder blass-grünliches Salz in Wasser löst und auf diese Weise von dem wasserunlöslichen Ferrioxyd trennen lässt. Die wässrige Lösung des Ferrochlorids gibt mit Kaliumsulfocyanat nach voraufgegangener Oxydation mit einigen Tropfen konzentrierter reiner Salpetersäure eine blutrote Färbung von Ferrirhodanid. Die Entstehung des Ferrochlorids scheint jedoch in gewisser Abhängigkeit zu stehen von der Menge des jeweils vorhandenen Chlorierungsmittels, da in nicht allen Fällen eine Bildung von Ferrosalz festzustellen war. Das in die Vorlageflüssigkeit übergegangene Eisen liegt infolge der gleichzeitigen Anwesenheit von schwefliger Säure in der Oxydulstufe vor; daher ist die Eisenlösung vollkommen farblos und gibt auch nach dem Verdampfen der schwefligen Säure noch keine Reaktion mit Rhodankalium.

Trennung des Eisens vom Aluminium durch Erhitzen ihrer Oxyde im Thionylchloridstrom.

Abgewogene Mengen reinen Aluminium- und Eisenoxyds wurden in einem Glasschiffchen im Dampf des Thionylchlorids auf 280—300° erhitzt und das flüchtige Eisenchlorid in vorgelegter verdünnter Salzsäure aufgefangen. Der im Schiffchen verbliebene reinweisse Rückstand wurde im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen und gewogen. Enthielt das zurückbleibende Aluminiumoxyd vereinzelt rötliche oder rotbraune Stellen, so deutete dies auf eine unvollkommene Trennung der beiden Oxyde hin. Die alles Eisen als Ferrochlorid enthaltenden salzsauren Vorlageflüssigkeiten wurden vereinigt und erwärmt, bis alle in der Lösung enthaltene schweflige Säure vollkommen entfernt war. Die völlig schwefeldioxydfreie Lösung wurde mit wenig konzentrierter Salpetersäure

versetzt und kurze Zeit aufgekocht, um alles Ferrosalz quantitativ in Ferrisalz überzuführen. Die Eisenlösung wurde in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag von Eisentrihydroxyd abfiltriert, geglüht und das Eisen als Eisenoxyd gewogen.

	Angewandt:	Gefunden:
1.	0,2656 g Al_2O_3	0,2655 g Al_2O_3
	0,0551 g Fe_2O_3	0,0549 g Fe_2O_3
2.	0,3162 g Al_2O_3	0,3162 g Al_2O_3
	0,0224 g Fe_2O_3	0,0224 g Fe_2O_3

Eine vollkommen quantitative Trennung der beiden Oxyde gelingt nur in solchen Fällen, wo es sich um Eisenoxydmengen handelt, die 0.06 g nicht überschreiten. Eine Trennung von 0.1 g Eisenoxyd von etwa der doppelten oder dreifachen Menge Aluminiumoxyd ist schon mit recht beträchtlichen Schwierigkeiten und einem erheblichen Zeitaufwand verknüpft.

4. Nickeloxyd.

Trocknes durch Glühen reinen Nickelkarbonats dargestelltes Nickeloxyd wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung des dampfförmigen Thionylchlorids unterworfen; hierbei zeigte sich keine sichtbare Veränderung. Eine Chlorierung erfolgte erst bei höheren Temperaturen, bei denen das Oxyd vollkommen in eine aus hellgelben Kristallschuppen von wasserfreiem Nickelchlorid bestehende Masse verwandelt wurde. Der im Schiffchen verbliebene Rückstand zeigte nur geringe Anzeichen von Flüchtigkeit und löste sich in kaltem Wasser vollkommen mit grüner Farbe auf. Die salzsaure Vorlageflüssigkeit gibt mit Dimethylglyoxim nach voraufgegangener Zugabe von Ammoniak in geringem Überschuss keine Nickelfällung.

5. Kobaltoxyd.

Reines durch Glühen des Karbonats hergestelltes Kobaltoxyd zeigt im Thionylchloriddampf ein dem Nickeloxyd analoges Verhalten. Die zwischen Oxyd und Chlorid eintretende Reaktion erfolgt erst bei höherer Temperatur, wobei sich das schwarze Oxyd in ein hellblaues Pulver verwandelt. Der aus wasserfreiem Kobaltchlorid bestehende Rückstand ist in kaltem Wasser mit rosaroter Farbe vollkommen löslich, während eine in der salzsauren Vorlageflüssigkeit ausgeführte Probe auf Kobaltgehalt negativ ausfiel. Das wasserfreie Chlorid liefert im Thionylchloridstrom bei höheren Temperaturen ein geringfügiges aus blaugrünen Kristallflittern bestehendes Sublimat.

6. Zinkoxyd.

Zinkoxyd tritt bereits bei 150—200° mit Thionylchloriddampf in Reaktion, wobei sich das Oxyd in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, die beim stärkeren Erhitzen auf etwa 260° in eine gelblich gefärbte Masse übergeht und beim Erkalten zu einer festen porzellanartigen Masse erstarrt. Das erhaltene am Boden des Schiffchens fest anhaftende Produkt zeigt bei der Temperatur von 260° keine Anzeichen einer Verflüchtigung, die Vorlageflüssigkeit war vollkommen zinkfrei. Das kristallinisch erstarrte wasserfreie und bei 260° schmelzende Zinkchlorid lässt sich in kaltem Wasser aus dem Schiffchen herauslösen, wobei sich das Chlorid infolge hydrolytischer Spaltung unter Abscheidung eines hydroxydartigen Niederschlages zersetzt. Die Fällung von Zinkoxychlorid verschwindet nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure; die schwefelsaure Lösung zeigt die Reaktionen des Zinkchlorids.

7. Manganoxyde (MnO_2 und Mn_3O_4).

Mangandioxyd zeigt ein dem Zinkoxyd sehr ähnliches Verhalten. Die Umsetzung beginnt bereits bei relativ

niedriger Temperatur (150°); das dunkelbraune Dioxyd verändert hierbei seine Farbe und bildet bei höheren Temperaturen ein rosenrotes oder reinweisses in Wasser fast rückstandslos lösliches Manganchlorid. Beim Rotglühen des Glases schmilzt dieses und erstarrt beim Erkalten wieder kristallinisch. Es ist bei etwa 400—450° im Thionylchloridstrom nicht flüchtig, beim Erhitzen auf Rotglut treten jedoch bedeutende Verluste ein. Die Lösung des Manganchlorids in Wasser gibt auf Zusatz von verdünntem Ammoniak eine Fällung von weissem Manganohydroxyd, das sich beim längeren Stehen an der Luft oxydiert und braun färbt. Die salzsaure Vorlageflüssigkeit enthält kein Mangan.

Die Umsetzung des Mn_3O_4 vollzieht sich erheblich schwieriger als die des braunen Mangandioxyds. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt überhaupt keine Reaktion; mit allmählich steigender Temperatur färbt sich das braune Oxyd etwas heller und geht bei genügend langem Erhitzen zum Teil in Manganchlorid über.

8. Eisen.

Feinst verteiltes Eisenpulver (Ferrum reduct.) wurde in einem Strom von Thionylchloriddampf allmählich erhitzt. Bei Temperaturen von 280—300° vollzog sich die zwischen Metall und Schwefligsäurechlorid unter Eisenchloridbildung verlaufende Reaktion. Eine vollkommene Verflüchtigung der angewandten Eisenmenge findet nur bei ausreichend langem Erhitzen auf 300° und in Gegenwart genügender Mengen dampfförmigen Thionylchlorids statt. Die Chlorierung des freien Metalls verläuft nach Massgabe der Ferrichloridbildung und Sublimation bedeutend schwieriger als die des Ferrioxyds. Die gesamte Eisenmenge befindet sich als Ferrochlorid in der salzsauren schwefeldioxydhaltigen Vorlageflüssigkeit und kann daraus nach voraufgehender Oxydation mit Salpetersäure durch Fällung mit Ammoniak zurückgewonnen werden.

9. Aluminium.

Aluminiummetall in Gestalt äusserst feinen Pulvers (Al. pulverat. subtil.) ist bei gewöhnlicher Temperatur im Thionylchloridstrom vollkommen indifferent. Eine Reaktion tritt erst beim Erwärmen auf 350—400° ein unter Entwicklung dichter weisser sich grösstenteils als weisser Beschlag im Verbrennungsrohr absetzender Nebel von Aluminiumchlorid. Letzteres zeigt infolge der Beimengung mitsublimierten Ferrichlorids stellenweise eine gelblich bis grünliche Färbung. Ein längeres Erhitzen führt bei oben angegebener Temperatur zu einer vollkommenen Verflüchtigung des Metalls, während ein aus Kohlenstoff und geringen Mengen Siliziumdioxyd bestehender nichtflüchtiger Rückstand hinterbleibt. Beim Behandeln des Destillationsrückstandes mit verdünnter Salzsäure entwickelt dieser beim Erwärmen keinen Wasserstoff, auch gibt die salzsaure Flüssigkeit nach dem Abfiltrieren des schwarzen unlöslichen an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden Kohlenstoffs keine Fällung mit Ammoniak. Beim Verbrennen des abfiltrierten Kohlenstoffs unter Luftzutritt hinterbleiben geringe weisse aus Siliziumdioxyd bestehende Körnchen. Spült man den Beschlag im äusseren Verbrennungsrohr nach vorsichtigem Lösen in die erste Vorlage hinein, so findet man in dieser Lösung nur etwas Eisen — als Ferrochlorid — neben viel Aluminium. Beim wiederholten Eindampfen der Aluminiumchloridlösung mit Salpetersäure und Aufnehmen des Rückstandes mit Salzsäure finden sich auch hier geringe Mengen von Kieselsäure, was sich dadurch erklärt, dass das Aluminium häufig freies Silizium enthält, das schon bei 180—200° im Chlorstrom leichtflüchtiges Siliziumtetrachlorid bildet.

Das Verhalten der Hydroxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens im Thionylchloridstrom.

Das zum Versuch erforderliche Aluminiumhydroxyd wurde hergestellt durch Fällung einer wässrigen Alumi-

niumsulfatlösung mit verdünntem Ammoniak und Trocknen des ausgewaschenen Niederschlags im Trockenschrank. Wurde dieses Produkt der Einwirkung des Thionylchloriddampfes bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen, so zeigte sich kaum eine sichtbare Veränderung. Temperatursteigerung auf 200° und darüber hinaus führte ebenfalls zu dem gleichen Ergebnis; im Schiffchen verblieb ein aus körniger Tonerde bestehender Rückstand. Anders dagegen verhielten sich die Hydroxyde des Eisens und Chroms. In Berührung mit Thionylchloriddampf liefern beide unter schwachem Aufbrausen eine dunkelbraune bezw. dunkelgrüne Flüssigkeit, die beim Erhitzen auf 50° fest wird und beim Eisen eine grünlich schimmernde schwarze kristallinische aus Ferrichlorid bestehende Masse hinterlässt, während das dunkelgrüne flüssige Produkt des Chroms in ein violettes Pulver verwandelt wird. Bei Temperaturerhöhungen beginnt das Eisen schon bei 130° als Ferrichlorid zu sublimieren und hinterlässt nach ausreichend langem Erhitzen auf 280° einen blassgrünen Rückstand von Eisenchlorür. Die violette Färbung des entstandenen Chromchlorids vertieft sich mit ansteigender Temperatur; und bei Rotglut verflüchtigt sich ein geringer Teil des Chlorids, der sich als gleichfalls dunkler in der Kälte violett gefärbter Beschlag über dem Schiffchen im Verbrennungsrohr absetzt. Der im Schiffchen verbliebene Rückstand zeigt das beim Chromchlorid beschriebene Verhalten.

10. Quecksilberoxyd.

Zu den Versuchen wurde reines Quecksilberoxyd verwendet. Dieses färbt sich bereits bei Zimmertemperatur unter der Einwirkung des Thionylchlorids rein weiss und sublimiert schon beim Erhitzen auf 100° als weisses Quecksilberchlorid in langen weissen Kristallnadeln. Der grösste Teil des Quecksilberchlorids verflüchtigt sich erst bei 150—180°, während ein minimaler kaum nennenswerter Rückstand im Schiffchen verbleibt. Das an den kälteren Wandungen des Verbrennungsrohres sich ab-

setzende Sublimat löst sich vollkommen klar in kaltem Wasser. Die salzsaure Vorlageflüssigkeit ist infolge der Reduktion des Chlorids zu Kalomel weisslich getrübt.

11. Arsentrioxyd.

Die Reaktion zwischen Schwefligsäurechlorid und reinem feinstgepulverten Arsentrioxyd beginnt schon in der Kälte, wobei das weisse Kristallmehl in eine farblose ölige Flüssigkeit verwandelt wird, die sich beim Erhitzen auf etwa 100—125° in weissen Dämpfen verflüchtigt. Die destillierende Flüssigkeit zeigt die Reaktionen des Arsentrichlorids und wird von den salzsauren Absorptionsflüssigkeiten quantitativ absorbiert. Die zur vollkommenen Verflüchtigung des Arsentrichlorids erforderliche Maximaltemperatur beträgt 125°. Das Schiffchen enthält keinen Rückstand. Die alles Arsen als Arsentrichlorid enthaltende Vorlageflüssigkeit wird am Rückflusskühler unter gleichzeitigem Einleiten eines trockenen Kohlendioxydstromes bis zum völligen Verschwinden des Schwefeldioxyds erwärmt und das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Arsentrisulfid gewogen.

Analyse;	angewandt g As_2O_3:	gefunden g As_2S_3:	— g As_2O_3
1	0,2722	0,3384	„ 0,2721
2	0,2689	0,3340	„ 0,2682
3	0,1535	0,1906	„ 0,1533

12. Arsen.

Schwarzes gepulvertes Arsen wurde anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung des Schwefligsäurechlorids ausgesetzt. Es trat keine Veränderung ein. Bei Temperatursteigerung auf 130—150° schmilzt das Arsen zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit zusammen, die sich bei stärkerem Erhitzen in weissen Dämpfen verflüchtigt. Das in Dampfform übergehende Arsentrichlorid kondensiert sich an nicht erwärmten Stellen des Ver-

brennungsrohres in farblosen öligen Tröpfchen, während im Schiffchen ein geringer, aus Schwefel bestehender Rückstand verbleibt. Die Verflüchtigung des Arsens verläuft bei diesen Temperaturen quantitativ; das Arsen findet sich in Form von Arsentrichlorid in der Vorlage wieder. Die Isolierung des Arsens aus der salzsauren Absorptionsflüssigkeit erfolgt nach den im Vorhergehenden gemachten Angaben.

Angewandt:	Gefunden:
0,1391 g As	0,2281 g As_2S_3 = 0,1389 g As

---

13. Arsentrisulfid.

Verwandt wurde frisch gefälltes und bei 105° getrocknetes Arsentrisulfid. In der Kälte erfolgte mit Thionylchlorid keine Reaktion. Beim Erwärmen schmilzt das Sulfid und bildet eine dunkelbraune schwer bewegliche Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen in dichten weissen Dämpfen verflüchtigt und an kälteren Teilen des äusseren Verbrennungsrohres in goldgelben Tröpfchen kondensiert. Bei genügend langem Erhitzen ist die Destillation des aus dem Sulfid entstandenen Arsentrichlorids vollständig. Im Schiffchen verbleibt reiner geschmolzener Schwefel. In der Vorlageflüssigkeit kann das Arsen nach dem Vertreiben des Schwefeldioxyds und Abfiltrieren des ausgeschiedenen zusammengeballten Schwefels mit Schwefelwasserstoff gefällt werden.

	Angewandt:	Gefunden:
1.	0,0880 g As_2S_3	0,0878 g As_2S_3
2.	0,1424 g As_2S_3	0,1423 g As_2S_3

---

14. Kupferoxyd.

Reines Kupferoxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich angegriffen. Mit ansteigender Temperatur geht das ursprünglich schwarz gefärbte Kupfer

oxyd (bei 200—250°) in das braun, bei 300° in das heller braun gefärbte wasserfreie Kupferchlorid über, das bei dieser Temperatur vollkommen unflüchtig ist. Es löst sich in Wasser mit grünlich-blauer Farbe auf und gibt auf Zusatz von verdünntem Ammoniak die charakteristisch tiefblaue Färbung. Da Kupferoxyd in Wasser unlöslich ist, das im Schiffchen befindliche Produkt sich aber vollkommen klar darin auflöste, so war die Umwandlung in Chlorid vollständig gewesen.

---

15. Cadmiumoxyd.

Das durch Glühen des reinen Karbonats hergestellte rotbraune Cadmiumoxyd zeigt ein dem Kupferoxyd sehr ähnliches Verhalten. In der Kälte erfolgt zunächst keine Einwirkung des Chlorierungsmittels. Bei 200—250° färbt sich das Oxyd hellbraun und geht dann allmählich in das weiss schimmernde Cadmiumchlorid über, das sich in Wasser grösstenteils auflöst und auf Zusatz von Silbernitrat eine deutliche Chlorfällung ergibt. Das Cadmiumchlorid ist bei 300° im Thionylchloridstrom nicht flüchtig, und schmilzt bei Temperaturen unterhalb Rotglut.

---

16. Bleioxyd.

Bleioxyd erleidet bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Erhitzen des Oxyds auf 200—220° bewirkt das Eintreten einer zwischen Bleioxyd und Thionylchlorid unter Bleichloridbildung verlaufenden Reaktion. Das gelbe Oxyd färbt sich hierbei rein weiss, und ist auch bei 300° noch nicht flüchtig. Das im Schiffchen befindliche Chlorierungsprodukt löst sich grösstenteils in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder kristallinisch aus. Der in Wasser nicht lösliche Teil des Produktes trübt die Lösung des Chlorids ziemlich erheblich und besteht wahrscheinlich aus einem Oxychlorid des Bleis. Die Menge dieses basischen Chlorids wird noch vermehrt, wenn das Chlorierungsprodukt auf etwa 450—500° erhitzt wurde.

17. Wismutoxyd.

Zu den Versuchen wurde durch Glühen des reinen Nitrats hergestelltes Wismutoxyd verwendet. Die Chlorierung setzt bei etwa 90—100° ein, wobei das zitronengelbe Oxyd eine hellere. stellenweise weissliche Färbung anzunehmen beginnt. Schon bei Temperaturen von 140° an beginnt ein geringer Teil des entstandenen Wismuttrichlorids zu sublimieren. das sich als weisses Sublimat an nicht erwärmten Stellen des Verbrennungsrohres absetzt. Die Sublimation nimmt mit steigender Temperatur erheblich zu; bei 225—230° ist der grösste Teil des nicht übersublimierten Chlorids im Schiffchen zu einer gelben öligen Flüssigkeit geschmolzen, die sich bei gleichbleibender Temperatur in dichten weissen Nebeln verflüchtigt und einen gelblich-weiss gefärbten Rückstand — wahrscheinlich ein Oxychlorid — hinterlässt. Die Vorlageflüssigkeit ist infolge Abscheidung von basischem Wismutchlorid stark milchig getrübt; die Trübung verschwindet auf Zusatz von Salpetersäure.

---

18. Antimontrioxyd.

Die Chlorierung des reinen Antimontrioxyds beginnt in geringem Maße bei gewöhnlicher Temperatur und ist bei etwa 150° vollendet. Hierbei gehen kleine Anteile des gebildeten Antimontrichlorids in die Vorlagen über. Mit ansteigender Temperatur verflüchtigt sich die Hauptmenge des Chlorids in dichten weissen Dämpfen, während ein bräunlich gefärbter aus reinem Schwefel bestehender Rückstand im Schiffchen hinterbleibt. Die Vorlageflüssigkeit zeigt infolge Abscheidung basischen Antimontrichlorids eine starke Trübung, die nach längerem Stehen der Flüssigkeit verschwindet, wobei sich das Oxychlorid am Boden des Vorlagegefässes absetzt.

Das Antimontetroxyd erleidet im Dampf des Thionylchlorids erst bei etwa 340—350° eine Umsetzung, bei der sich das gebildete Trichlorid in analoger Weise wie oben verflüchtigt.

---

19. Zinndioxyd.

Geglühtes reines Zinndioxyd erleidet beim Erhitzen im Thionylchloriddampf bis 350° nicht die geringste Veränderung. Der im Kohlendioxydstrom erkaltete Rückstand ist vollkommen unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Bei Temperaturen über 400° wirken die Zerfallsprodukte des Thionylchlorids auf das Dioxyd ein und bewirken eine geringfügige Verflüchtigung. Die Vorlageflüssigkeit gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nach vorheriger Entfernung des Schwefeldioxyds eine geringe Fällung von Zinnsulfür.

Trennungen im Thionylchloridstrom.

1. Selen vom Aluminium.

Für diese Trennung wurden bei 150° getrocknetes Selenpulver und Aluminiumoxyd als Ausgangsmaterialien benutzt. Abgewogene Mengen der beiden Substanzen wurden im Schiffchenrohr bis zur vollständigen Lösung des Selens mit Salpetersäure (1,4) behandelt und der Säureüberschuss im Luftbade vollkommen verjagt. Eine restlose Entfernung der Salpetersäure aus dem Gemisch der beiden Oxyde ist erforderlich, weil Thionylchlorid mit Salpetersäure unter Schwefelabscheidung in Reaktion tritt, sodass dieser bei den Versuchstemperaturen nichtflüchtige Schwefel das Aluminiumoxyd stark verunreinigen und eine direkte Wägung als Aluminiumoxyd unmöglich machen würde. Die Einwirkung des Thionylchlorids vollzieht sich zunächst bei gewöhnlicher Temperatur. Sobald die Chlorierung in genügendem Maße erfolgt ist, beginnt man mit dem Erwärmen, treibt die Hauptmenge des entstandenen Selentetrachlorids in die Vorlage über und verflüchtigt die letzten Selenreste bei etwa 200—300°. Das im Schiffchenrohr verbliebene Aluminiumoxyd wird im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen und kann direkt gewogen werden. Die Bestimmung des Selens in den vereinigten Absorptionsflüssigkeiten erfolgt nach den bei der Bestimmung des Selens im Thionylchloridstrom erfolgten Angaben.

	Angewandt:	Gefunden:
1.	0,1052 g Al_2O_3	0,1052 g Al_2O_3
	0,0891 g Se	0,0888 g Se
2.	0,2236 g Al_2O_3	0,2234 g Al_2O_3
	0,1252 g Se	0,1248 g Se

2. Selen vom Kupfer.

Zur Verwendung gelangte reines Kupferoxyd und Selen. Das Gemenge derselben wurde mit konzentrierter Salpetersäure (1,4) unter Erwärmen in Lösung gebracht und der nach dem Verdampfen des Säureüberschusses und schwachem Glühen im Schiffchenrohr verbliebene, aus Selendioxyd und grösstenteils aus Cuprioxyd bestehende Rückstand der Einwirkung dampfförmigen Thionylchlorids unterworfen. Die Trennung der beiden Elemente vollzieht sich bei 200—250°. Am Schlusse erhitzt man zur völligen Entfernung der letzten Selenreste auf 300° und lässt im Kohlendioxydstrom erkalten. Der Rückstand von Kupferchlorid wird mit heisser verdünnter Salpetersäure aus dem Schiffchenrohr herausgelöst, mit Salpetersäure wiederholt abgeraucht und das Restprodukt von Kupferoxyd geglüht und gewogen. Die Isolierung des Selens erfolgt in der üblichen Weise.

Angewandt:	Gefunden:
0,2528 g CuO	0,2525 g CuO
0,1008 g Se	0,1008 g Se

---

3. Selen vom Zinn.

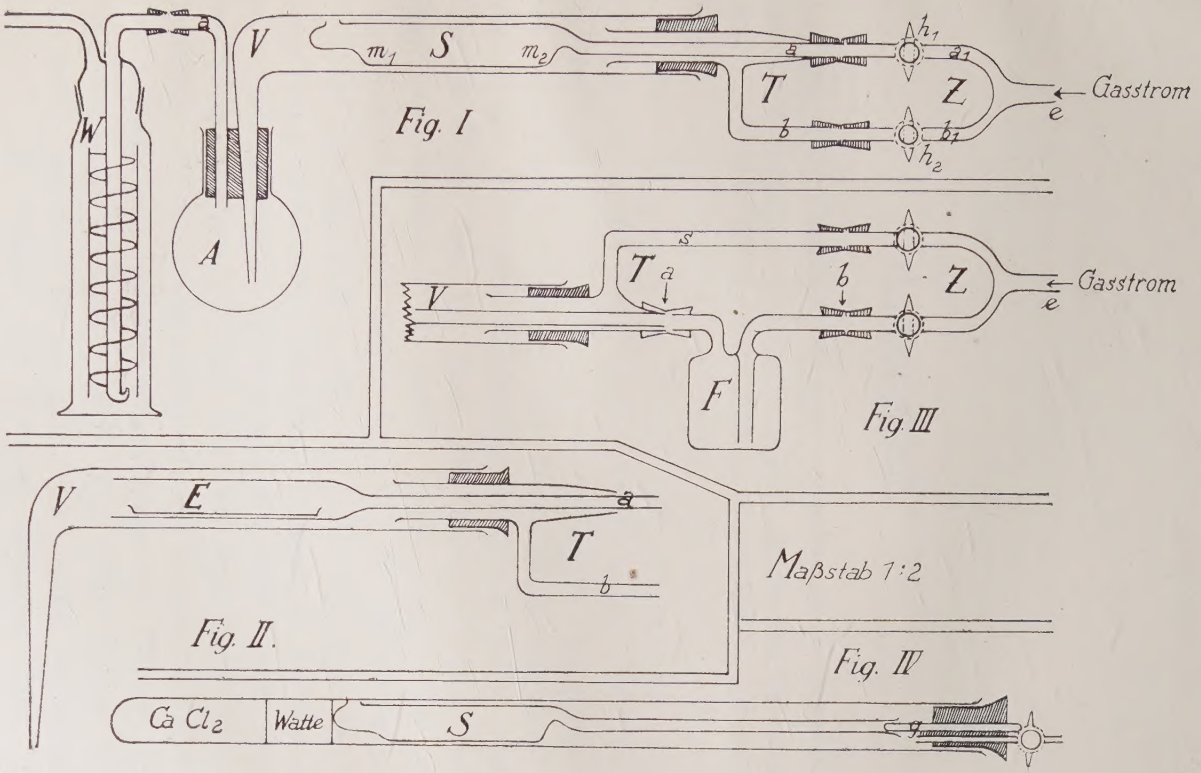
Das Versuchsmaterial bestand aus reinem geglühtem Zinndioxyd und Selenpulver. Abgewogene Mengen der beiden Substanzen wurden mit Salpetersäure (1,4) im Schiffchenrohr behandelt, die überschüssige Säure verjagt und die restierende trockene weisse Substanz im Thionylchloridstrom auf 250—300° erhitzt. Das Selen sublimierte vollständig als Selentetrachlorid in die Vorlage über, der im

Schiffchenrohr nicht flüchtige Rückstand von Zinndioxyd konnte nach dem Erkalten im Kohlendioxydstrom direkt zur Wägung gebracht werden.

Angewandt:	Gefunden:
0,1852 g SnO_2	0,1851 g SnO_2
0,0901 g Se	0,0898 g Se

In der folgenden Tabelle seien die Ergebnisse noch einmal einheitlich veranschaulicht, die sich bei den Untersuchungen über das Verhalten der verschiedenen Elemente und Verbindungen im Thionylchloridstrom ergaben.

Element oder Verbdg.	Beginn der Einwirkung des $SOCl_2$	Einwirkungsprodukt	Beginn der Verflüchtigung d. Chlorierungsproduktes	Verflüchtigung der Gesamtmenge
Al_2O_3	400—450°	$AlCl_3$	400—450°	—
Fe_2O_3	250—280°	$FeCl_3$	280°	280°
Cr_2O_3	über 400°	$CrCl_3$	—	—
MnO_2	150°	$MnCl_2$	bei Rotgut	—
Co_3O_4	über 400°	$CoCl_2$	—	—
NiO	„ „	$NiCl_2$	—	—
ZnO	150—200°	$ZnCl_2$	—	—
CdO	200—250°	$CdCl_2$	—	—
PbO	200—220°	$PbCl_2$ (Oxychlorid)	—	—
Bi_2O_3	90—100°	$BiCl^3$ „	(?) 140°	225—230°
HgO	b. gewöhnl. Tp.	$HgCl_2$ „	(?) 100°	150—180°
CuO	200—250°	$CuCl_2$ „	—	—
As_2O_3	b. gewöhnl. Tp.	$AsCl_3$	100°	125°
As_2S_3	oberhalb seines Sm. P.	$AsCl_3$ (neben S_2Cl_2)	oberhalb d. Schmelzpunktes des As_2S_3	
Sb_2O_3	b. gewöhnl. Tp.	$SbCl^3$	150°	über 150°
SnO_2	über 400°	$SnCl_4$ (?)	über 400°	—
$Al(OH)_3$	siehe Al_2O_3	—	—	—
$Fe(OH)_3$	50°	$FeCl_3$	130°	280°
$Cr(OH)_3$	50°	$CrCl_3$	—	—
Fe	280—300°	$FeCl_3$	280—300°	280—300°
Al	350—400°	$AlCl_3$	350—400°	350—400°
As	130—150°	$AsCl_3$	150°	150°
Se	100—120°	Se_2Cl_2—$SeCl_4$	über 120°	280—300°
SeO_2	b. gewöhnl. Tp.	$SeCl_4$	110—125°	200°
TeO_2	80—90°	$TeCl_4$	160°	300—350°


W
A
V
m_1
S
m_2
h_1
h_2
T
Z
Gasstrom
e
a
a_1
b
b_1
Fig. I
V
T
a
b
Z
Gasstrom
e
s
F
Fig. III
V
E
a
T
b
Maßstab 1:2
Fig. II.
Fig. IV
Ca Cl_2
Watte
S
g

Lebenslauf.

Ich, Karl Willibald Hetzel, evangelischer Konfession und preussischer Staatsangehörigkeit, wurde am 14. Juli 1899 als Sohn des Konzertmeisters Friedrich Hetzel und dessen verstorbener Ehefrau Helene geb. During in Essen a. d. Ruhr geboren. Von Ostern 1909 an besuchte ich die Vorschule und von Ostern 1910 bis August 1917 das Helmholtz-Realgymnasium meiner Vaterstadt. Im August des Jahres 1917 wurde ich zum Heeresdienst eingezogen und diente bei den Regimentern: Elsass-Lothr. Inf. Reg. 56 Wesel, Res. Inf. Reg. 135 Düsseldorf, Res. Inf. Reg. 144 Mülheim a. d. Ruhr, Ldstr. Bat. VII, 92 Hamburg-Altona, und Ldstr. Bat. IX, 43, Mühlheim an d. Ruhr. Im Mai 1918 wurde ich nach abgelegter Sanitätsprüfung in den Res. Lazaretten Düsseldorf, Mühlheim a. d. Ruhr, Münster und Coesfeld bis Ende April 1919 beschäftigt und am 31. April 1919 aus dem Heeresdienst entlassen. Im Mai 1919 erhielt ich das Zeugnis der Reife und widmete mich seitdem dem Studium der Chemie an der Universität Marburg. Am 7. Juni 1921 bestand ich das erste, am 29. Januar 1923 das zweite Verbandsexamen und begann im Sommer-Semester 1923 in der anorganisch-chemischen Abteilung des hiesigen Instituts die vorliegende Promotionsarbeit, die ich gegen Ende Winter-Semester 1924 beendigte.

Ich nenne mit Dank die Namen der Herren Professoren und Dozenten, deren Vorlesungen und Übungen ich während meiner Studienzeit besucht habe:
v. Auwers, Strecker, Thiel, Weigel, Richarz,† Schäfer, Krollpfeiffer.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden in der Zeit vom Sommer-Semester 1923 bis Winter-Semester 1924 im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. W. Strecker, auf dessen gütige Anregung diese Untersuchungen ausgeführt wurden, für die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung und Abfassung der vorliegenden Arbeit sowie das stete Interesse, mit welchem er sie begleitete, ferner Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. K. v. Auwers für die stete Förderung in meinem Wissen und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.